

Universidad Carlos III de Madrid



**Universidad
Carlos III de Madrid**
www.uc3m.es

Grado en Ingeniería de Tecnologías Industriales

**Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería
Química**

2015-2016

Trabajo Fin de Grado

*Estudio de las Propiedades de un Nanocompuesto con
Nanotubos de Carbono en Matriz Polimérica*

Autor: José Antonio Romero Dueñas

Tutor: Janire Peña Bahamonde

MIEMBROS DEL TRIBUNAL

PRESIDENTE: Froilán Cesar Martínez Dopico.

SECRETARIO: Ana Muñoz Sánchez.

VOCAL: Miguel Ángel Cardiel Álvarez.

Acto de defensa el día 14 de Octubre de 2016, en Leganés en la Escuela Politécnica
Superior de la Universidad Carlos III de Madrid.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, me gustaría agradecer a todas aquellas personas que en algún momento de mi paso por el grado me han dado apoyo y me han ayudado a llegar hasta aquí. Este trabajo fin de grado es el resultado de mi esfuerzo y dedicación, pero además, es parte de toda la gente que me ha rodeado y apoyado en los momentos de duda y dificultades.

Quisiera agradecer a mi tutora Janire Peña el esfuerzo y el tiempo invertido para la consecución de este proyecto. Prestando su tiempo siempre que lo he necesitado y orientándome y apoyando con paciencia en las dificultades. Asimismo a todas aquellas personas del departamento de ciencia e ingeniería de materiales e ingeniería química con los que he compartido momentos en los laboratorios.

Agradecer a mis padres y hermana por estar en los momentos duros y a no decaer en el empeño de conseguir mis objetivos. Y en general a toda mi familia que han dedicado un momento de su tiempo a animarme y a preguntar acerca de mis avances.

Por último, mencionar a todas aquellas personas que se han interesado por mi trayectoria en la universidad, y han dedicado su tiempo a preguntarme y preocuparse por mis estudios.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	6
ÍNDICE DE TABLAS	9
RESUMEN	10
ABSTRACT	11
Capítulo 1: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	12
1.1 Introducción	13
1.2 Nanotecnología.....	15
1.3 Materiales nanocompuestos	16
1.3.1 Mecanismo de fabricación de nanocompuestos poliméricos	17
1.4 Polímeros.....	18
1.4.1 Clasificación de los polímeros	19
1.4.2 Polímeros ingenieriles	20
1.5 Polisulfona.....	20
1.6 Nanotubos de carbono.....	21
1.6.1 Funcionalización de nanotubos de carbono.....	24
1.7 Objetivos	26
1.8 Planificación del proyecto	27
Capítulo 2: MATERIALES Y MÉTODOS	29
2.1 Materiales empleados	30
2.1.1 Matriz polimérica	30
2.1.2 Nanorrefuerzo, nanotubos de carbono.....	30
2.1.3 Funcionalización del nanorrefuerzo	31

2.1.4	Disolventes y otros materiales.....	31
2.2	Métodos instrumentales.....	31
2.2.1	Espectroscopía infrarroja, FT-IR.....	31
2.2.2	Termogravimetría, TGA.....	32
2.2.3	Espectroscopia Raman	33
2.2.4	Calorimetría diferencial de barrido, DSC.....	34
2.2.5	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo, FESEM.....	35
2.2.6	Reología	36
2.2.6.1	Prensa de platos calientes	36
2.2.7	Análisis térmico mecánico-dinámico, DMTA	38
2.2.8	Ensayo de tracción	39
2.2.8.1	Preparación probetas ensayo de tracción.....	40
2.2.9	Conductividad de los nanocompuestos	40
2.2.9.1	Preparación de discos para conductividad.....	41
Capítulo 3: SÍNTESIS DE NTCs MODIFICADOS Y CARACTERIZACIÓN.		42
3.1	Síntesis de nanotubos de carbono modificados	43
3.2	Caracterización de nanotubos.....	45
3.2.1	FESEM	45
3.2.2	FT-IR.....	46
3.2.3	Raman	47
3.2.4	TGA.....	48
3.2.5	Estabilidad en disolución	51

Capítulo 4: FABRICACIÓN DE NANOCOMPUESTOS Y CARACTERIZACIÓN	53
4.1 Preparación de materiales	54
4.2 Extrusión	55
4.3 Fabricación de probetas por inyección	56
4.4 Caracterización de las probetas	57
4.4.1 FESEM	57
4.4.2 DSC	62
4.4.3 DMTA	65
4.4.4 TGA	69
4.4.5 Reología	71
Capítulo 5: PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS NANOCOMPUESTOS	76
5.1 DMTA	77
5.2 Ensayo de tracción	80
Capítulo 6: PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE LOS NANOCOMPUESTOS	85
Capítulo 7: CONCLUSIONES	89
Apéndice I: PRESUPUESTO DEL PROYECTO	92
BIBLIOGRAFÍA	94
ANEXO I	101
Ficha técnica Ultrason® S 2010 NAT, BASF	101
Ficha técnica Polisulfona Sigma-Aldrich®	103
ANEXO II	104
Imágenes FESEM	104

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Número de publicaciones en función de cada año, extraído de “web of knowledge” con NTC y polímero, como tema	13
Figura 1.2 Número de publicaciones en función de cada año, extraído de “web of knowledge” con NTC, funcionalización y polímero como tema	15
Figura 1.3 Escala nanométrica	15
Figura 1.4 Estructura de la polisulfona	21
Figura 1.5 Nanotubos de pared simple y nanotubos de pared múltiple	22
Figura 1.6 Diagrama formación nanotubo mediante una lámina de grafeno arrollada	23
Figura 1.7 Estructura atómica de (a) un nanotubo “arm-chair” y (b) un nanotubo zig-zag	23
Figura 1.8 Formación de nitreno	25
Figura 1.9 Diagrama de Gantt de la planificación del proyecto	28
Figura 2.1 Gráfico proceso temperatura y presión para fabricación de discos para reología	37
Figura 2.2 Curva ensayo tracción, tensión – deformación	39
Figura 3.1 Esquema del proceso de modificación de la polisulfona	44
Figura 3.2 Esquema Nanotubo modificado vía “ <i>nitrene chemistry</i> ”	44
Figura 3.3 Nanotubos comerciales (a) 60000x y nanotubos modificados (b) 60000x	45
Figura 3.4 Nanotubos comerciales (a) 30000x y nanotubos modificados (b) 60000x	45
Figura 3.5 Espectro infrarrojo de NTCs.	46
Figura 3.6 Espectro infrarrojo de NTCs	46
Figura 3.7 Espectroscopía Raman	47
Figura 3.8 TGA nanotubos comerciales y nanotubos modificados	49
Figura 3.9 NTC estabilidad en disolución, t = 0 min (a), t = 15min (b), t = 30 min (c), t = 5 h (d), t = 24 h (e).	51
Figura 3.10 NTC-PSU estabilidad en disolución, t = 0 min (a), t = 15min (b), t = 30 min (c), t = 5 h (d), t = 24 h (e).	51
Figura 3.11 Estabilidad en disolución de (a) NTCs y (b) NTCs-PSU en CH ₃ OH y NMP después de sonicar (t = 0 min) y a diferentes tiempos.	52
Figura 4.1 Probeta hueso (a) y probeta disco (b) obtenidas por inyección	56

Figura 4.2 PSU sin nanorrefuerzo, (a) 300x, (b) 10000x, (c) 20000x	58
Figura 4.3 P-NTC (0.5), (a) 300x, (b) 10000x, (c) 20000x	58
Figura 4.4 P-NTC (3), (a) 300x, (b) 10000x, (c) 20000x	58
Figura 4.5 P-NTC-PSU (0.5), (a) 300x, (b) 10000x, (c) 20000x	58
Figura 4.6 P-NTC (0.1) 20000x y P-CNT (3) 20000x (b)	59
Figura 4.7 Formación de aglomerados en el nanocompuesto con una carga de nanorrefuerzo del 3%	60
Figura 4.8 Nanotubos dispersos en el nanocompuesto con 1% de carga de refuerzo	60
Figura 4.9 P-NTC-PSU (0.1) Nanotubo modificado adherido a la matriz, hueco formado por mala adhesión, 20000x	61
Figura 4.10 Formación de aglomerados en nanocompuestos con nanotubos funcionalizados	61
Figura 4.11 DSC de nanocompuestos con NTCs sin modificar y polisulfona	63
Figura 4.12 DSC de nanocompuestos con NTCs modificados y polisulfona	63
Figura 4.13 Gráfico Tg vs % NTCs	65
Figura 4.14 Curvas de la tangente de delta, polisulfona y nanocompuestos con nanotubos sin modificar	65
Figura 4.15 Curvas de la tangente de delta, polisulfona y nanocompuestos con nanotubos modificados	66
Figura 4.16 Gráfico Diferencia de temperatura de transición vítrea respecto a la PSU en DSC y DMTA	68
Figura 4.17 Termogramas de polisulfona y nanocompuestos con nanotubos sin modificar	69
Figura 4.18 Termogramas de polisulfona y nanocompuestos con nanotubos modificados	69
Figura 4.19 Módulo de almacenamiento para polisulfona y nanomcompuestos con NTCs sin modificar	71
Figura 4.20 Módulo de almacenamiento para polisulfona y nanomcompuestos con NTCs modificados	72
Figura 4.21 Viscosidad compleja polisulfona y nanomcompuestos con NTCs sin modificar	73
Figura 4.22 Viscosidad compleja polisulfona y nanomcompuestos con NTCs modificados	74
Figura 5.1 DMTA, módulo elástico de nanocompuestos con nanotubos no modificados	77

Figura 5.2 DMTA, módulo elástico de nanocompuestos con nanotubos modificados	78
Figura 5.3 DMTA, módulo frente % NTC	79
Figura 5.4 Ensayo de tracción para nanocompuestos con nanotubos de carbono sin modificar y polisulfona	81
Figura 5.5 Ensayo de tracción para nanocompuestos con nanotubos de carbono modificados y polisulfona	81
Figura 5.6 Módulo elástico frente a porcentaje de NTCs	83
Figura 5.7 Cocientes tensión a fluencia y elongación respecto PSU frente al porcentaje de NTC	84
Figura 6.1 Ilustración del umbral de percolación, creación de un camino conductor	86
Figura 6.2 Gráfico de los valores de conductividad	87

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Planificación del proyecto	27
Tabla 2.1 Propiedades de nanotubos de carbono	30
Tabla 2.2 Condiciones ensayos TGA	33
Tabla 2.3 Condiciones ensayo reológico	36
Tabla 2.4 Condiciones ensayos DMTA	38
Tabla 2.5 Condiciones ensayo de tracción	40
Tabla 3.1 Valores coeficiente de intensidad de bandas D y G	48
Tabla 3.2 Cálculos TGA	50
Tabla 4.1 Composiciones de los nanocompuestos	55
Tabla 4.2 Condiciones del equipo de microextrusión	56
Tabla 4.3 Condiciones de inyección	57
Tabla 4.4 Barridos DSC	62
Tabla 4.5 Resultados obtenidos DSC	64
Tabla 4.6 Temperatura de transición vítrea obtenida por DMTA	66
Tabla 4.7 Diferencia temperatura transición vítrea respecto a PSU en DSC y DMTA	67
Tabla 4.8 Temperatura cuando se ha perdido el 5% del peso de la muestra	70
Tabla 4.9 Módulo de almacenamiento para velocidad angular, $\omega = 2.65 \text{ rad/s}$	73
Tabla 4.10 Viscosidad compleja para velocidad angular, $\omega = 2.65 \text{ rad/s}$	75
Tabla 5.1 Datos de módulo de almacenamiento, DMTA a 50 °C.	79
Tabla 5.2 Datos obtenidos en el ensayo de tracción	82
Tabla 6.1 Datos obtenidos de conductividad de los nanocompuestos	88

RESUMEN

Desde el descubrimiento de los nanotubos de carbono, “NTCs”, en 1991 por Sumio Iijima, esta forma alotrópica del carbón ha despertado gran interés en el ámbito científico, creando así un gran campo de investigación.

Este interés surge debido a las excelentes propiedades que presentan: mecánicas, térmicas, eléctricas etc. y su potencial uso en un número elevado de aplicaciones en nanotecnología. Siendo otorgado el premio Nóbel en Química en 1996 a Robert F. Curl, Richard Smalley y Harold Kroto por sus contribuciones.

Además con el gran desarrollo y empleo de polímeros tanto a nivel industrial como al empleo en la vida corriente de los mismos y al gran crecimiento experimentado en nanotecnología y nanociencia en los últimos años, ha supuesto la creación de un campo de investigación con el objetivo de desarrollar materiales compuestos de matriz polimérica y empleando como refuerzo nanotubos de carbono.

En el presente proyecto se ha llevado a cabo la caracterización de nanotubos de carbono, la modificación de estos con polímero y la fabricación de un nanocompuesto de matriz polimérica, en nuestro caso polisulfona, “PSU”.

Se ha empleado como refuerzo distintos porcentajes de nanotubos de carbono, tanto comerciales como modificados, caracterizando y estudiando posteriormente las diferentes propiedades de los nanocompuestos obtenidos.

Palabras clave: Nanotubos de Carbono, Nanocompuesto, Nanotecnología, Nanociencia, Polisulfona.

ABSTRACT

From the discovery of the carbon nanotubes, “CNTs”, this allotropic form of the carbon has awoken up big interest in the scientific world, developing a big investigation field.

The growing interest is due to the excellent properties that they present: mechanical, thermal, electrical properties etc. And its potential use in high number of applications in nanotechnology. The Nobel Prize in chemistry was awarded to Robert Curl, Harold Kroto and Richard Smalley for their contributions in 1996.

Also with the big development and use of engineering polymers industrially and the use of polymers in the current life and the big growth experiences on nanotechnology and nanoscience in the last years, has supposed the creation of a field of investigation with the target to develop composites with polymeric matrix and using like reinforcement “CNTs”.

In this project there has been carried out the characterization of “CNTs”, the modification of these with polymer and the manufacture of a nanocomposite with polymeric matrix, in our case, we used polysulfone, “PSU”.

It has been used like reinforcement different percentages of both commercial “CNTs” and modified “CNTs”, characterizing and studying later the different properties of the obtained nanocomposites.

Keywords: Carbon nanotubes, nanocomposites , nanotechnology, nanoscience, polysulfone.

Capítulo 1:

INTRODUCCIÓN Y

OBJETIVOS.

1.1 Introducción

Ante el gran interés que ha surgido con las formas alotrópicas del carbón: grafeno, fullerenos, nanotubos de carbono etc. En el ámbito científico, ingenieril e industrial debido a sus excelentes propiedades y el elevado número de áreas de aplicación, el número de investigaciones y publicación de artículos al respecto en estos últimos años ha crecido de forma exponencial como se muestra en el gráfico de la figura 1.1.[1][2]

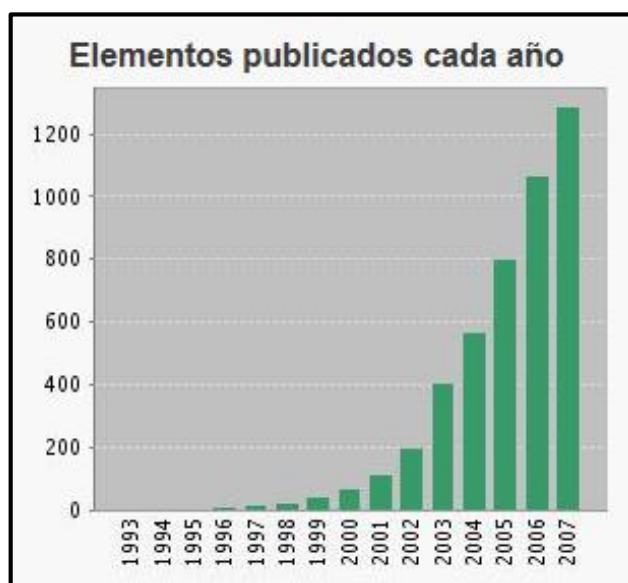


Figura 1.1 Número de publicaciones en función de cada año, extraído de “web of knowledge” con NTC y polímero, como tema.

Nota: El rango del eje X que representa los años de publicaciones solo llega hasta 2006 debido a que el número en los 10 años siguientes se dispara hasta casi las 40000 publicaciones, no pudiendo extraer el reporte de la web. También se ha incluido el término polímero, el número de publicaciones y citaciones en 2007 superan 70000 referencias

Los materiales nanocompuestos han adquirido gran importancia al igual que sus similares materiales compuestos en escala macroscópica, debido a que el refuerzo complementa los defectos en las propiedades de la matriz, obteniendo así materiales con mejores propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas... Teniendo la posibilidad de elegir que propiedades reforzar empleando diferentes matrices y refuerzos.

Al mismo tiempo ha crecido la importancia e investigación de nanocompuestos de matriz polimérica reforzados con formas alotrópicas del carbón, debido a sus extraordinarias propiedades.

Por este motivo la matriz empleada en este caso es polimérica, en concreto empleamos la polisulfona, PSU. La PSU es un polímero con excelentes propiedades mecánicas, muy estable a altas temperaturas y se emplea en un número elevado de aplicaciones (materiales médicos, industrias de alimentación, en aislamientos etc.).

El empleo de NTCs ha experimentado un gran alcance aparte de por sus extraordinarias propiedades, alta flexibilidad, baja densidad, por el gran número de posibles aplicaciones en muy diversas áreas, por ejemplo: electrónica (nanocircuitos, pantallas planas, transistores, lámparas y tubos luminiscentes, memorias...), instrumentación científica (Microscopios de sonda de barrido), materiales (nanocompuestos), biotecnología y química, energía (supercondensadores, membrana para pilas de combustible), en mecánica (actuadores, amortiguadores). Etc. [3]

Sin embargo, el uso como refuerzo de NTCs no ha sido una tarea sencilla debido a que son poco solubles en la mayoría de disolventes y en porcentajes crecientes de carga su dispersión en la matriz empeora, convirtiendo en todo un reto una transmisión eficiente de las propiedades de los NTCs entre matriz y refuerzo. Este problema ha limitado los procesos y aplicaciones. [4]

Actualmente, para evitar este problema y mejorar la dispersión del refuerzo en la matriz y obtener así una mejora de propiedades del compuesto, se ha desarrollado todo un campo de investigación referente a la funcionalización y modificación de nanotubos de carbono, buscando diferentes métodos para optimizar procesos y aplicaciones. [4]–[9].

Las modificaciones superficiales en nanorrefuerzos, además de hacerse con moléculas pequeñas, se ha realizado con cadenas de polímero compatibles con la matriz. Juega un papel muy importante en este tipo de trabajo, la conformación del polímero anclado, así como el número de cadenas y el peso molecular de las mismas.

En nuestro caso la modificación de nanotubos se ha hecho con el mismo polímero empleado en la matriz, es decir con PSU, debido a que ya existía una línea de investigación con este polímero en la universidad, en otros refuerzos como es el caso de grafeno y nanopartículas de alúmina.

Debido al creciente interés en la funcionalización de NTCs para mejorar las propiedades de dispersión en la matriz y la solubilidad de los mismos, el número de artículos científicos se ha visto incrementado exponencialmente, queda patente en la figura 1.2.

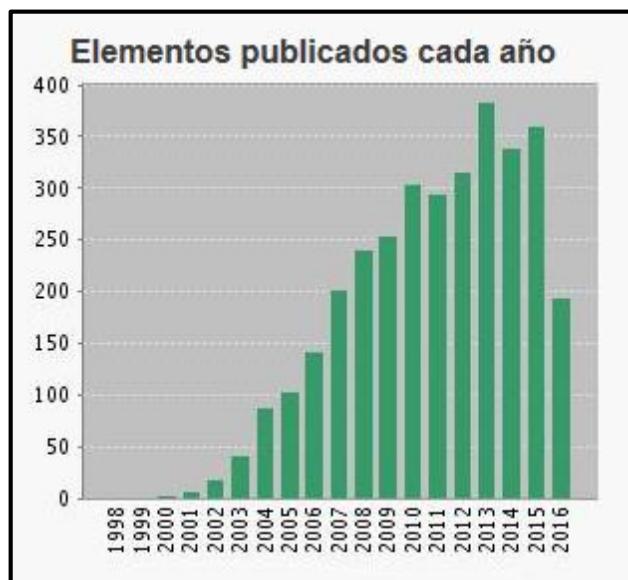


Figura 1.2. Número de publicaciones en función de cada año, extraído de “web of knowledge” con NTC, funcionalización y polímero como tema.

1.2 Nanotecnología

Según el diccionario de la Real Academia de la Lengua, nanotecnología se define como: Tecnología de los materiales y de las estructuras en la que el orden de magnitud se mide en nanómetros, con aplicación a la física, la química y la biología.

Nanotecnología es el estudio y desarrollo de sistemas en escala nanométrica, nano es un prefijo del Sistema Internacional de Unidades que corresponde a un factor de 10^{-9} , relacionado con la longitud, corresponde a 10^{-9} metros. Como podemos observar en la figura 1.3 aparecen los nanotubos en la escala del nanómetro.

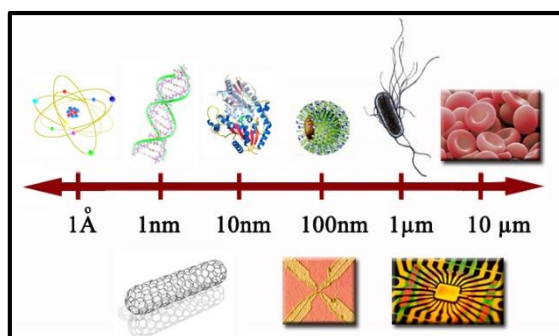


Figura 1.3 Escala nanométrica.

Richard Feynman fue uno de los primeros científicos en el campo de la nanotecnología, que en el año 1959 en un congreso de la sociedad americana de Físca en Caltech, pronunció el discurso “There’s Plenty of Room at Bottom” (Hay mucho espacio ahí abajo)[10], donde describió un proceso que permitiría manejar átomos y moléculas en forma individual.

En 1981, Eric Drexler publicó en la revista *Proceedings of the National Academy of Sciences*, el artículo “Molecular engineering: An approach to the development of general capabilities for molecular manipulation”[11]. A su vez empleó por primera vez el término nanotecnología en el año 1986, en su libro “Motores de la creación: la próxima era de la Nanotecnología”.

Además, Norio Taniguchi, utilizó este término en 1974, en la que presento la tecnología como el procesamiento, separación y manipulación de materiales átomo por átomo.

1.3 Materiales nanocompuestos

Los materiales compuestos, son aquellos que se encuentran formados por la combinación de dos o más componentes sin que dé lugar reacción química entre ellos. Podemos diferenciar entre los componentes que forman el material:

Matriz: Fase continua en la que refuerzo queda ligado. Tiene como objetivo definir las propiedades físicas y químicas, transmitir las cargas al refuerzo y por último darle cohesión y protección.

Refuerzo: Fase discontinua que se agrega a la matriz para dar al compuesto alguna propiedad que la matriz no posee.

Los materiales compuestos se pueden clasificar en función del tipo de matriz en materiales de matriz polimérica, de matriz metálica y de matriz cerámica.

Particularizando al objetivo de nuestro proyecto, definimos nanocompuesto como un material formado por dos o más fases de las cuales, al menos una de ellas tiene una de sus tres dimensiones en escala nanométrica. Los nanorefuerzos tienen como objetivo mejorar propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas de la matriz, entre otras. Los nanocompuestos al igual que los materiales compuestos se clasifican por el tipo de matriz, polimérica,

cerámica y metálica. A su vez los refuerzos se clasifican de acuerdo a la geometría que presentan; laminares, tubulares, esféricas en su mayoría. [12]

Concretamente nuestro nanocompuesto se basa en una matriz polimérica, Polisulfona “PSU”.

Se han fabricado dos nanocompuestos del mismo tipo de matriz para comparar las propiedades y observar las diferencias debidas al refuerzo introducido, que han sido nanotubos de carbono comerciales y por otro lado, nanotubos de carbono modificados con “PSU”.

Actualmente se pueden comparar muchos casos de estudio de nanocompuestos de matriz polimérica con diferentes refuerzos. Por ejemplo, nanocompuestos de polietileno, “PET” y “NTCs” [13], [14], poliestireno, “PS” y “NTCs” [15], epoxy y “NTCs” [16] así como otros trabajos con matriz polimérica empleando otros refuerzos como grafeno, por ejemplo [17].

1.3.1 Mecanismo de fabricación de nanocompuestos poliméricos

Para percibir una mejora en las propiedades de un nanocompuesto polimérico se deben cumplir dos requisitos; el primero que el nanorrefuerzo esté correctamente disperso en la matriz y, el segundo la interacción del mismo con la matriz.

Existe gran diversidad de procesos con los cuales se pueden obtener nanocompuestos. A continuación, se describen algunos de estos métodos para la fabricación de nanocompuestos poliméricos.

1. **Mezclado en fundido:** Se lleva el polímero hasta la temperatura de fusión y se mezcla con el nanorrefuerzo. Las ventajas de este método es que no requiere de disolventes y que los componentes se procesan por técnicas sencillas, extrusión e inyección.
2. **Mezclado en solución:** Las nanopartículas se suspenden en un disolvente orgánico mediante agitación mecánica o ultrasonidos y se le añade un polímero disuelto en un segundo disolvente. Una vez intercalado el polímero entre las nanopartículas, se eliminan los disolventes por evaporación, obteniéndose finalmente el nanocompuesto.

3. **Polimerización in situ:** Es uno de los procesos más utilizados para la fabricación de nanocompuestos. Las nanopartículas se añaden a una solución de monómeros y se realiza la polimerización en presencia de las nanopartículas. Este método confiere la dispersión de las nanopartículas durante la reacción, generando mayor interacción entre el polímero y el refuerzo. Otra de las ventajas es que permite obtener nanocompuestos con hasta un 50 % en peso de nanopartículas. [1], [5], [17], [18].

Para este proyecto el nanocompuesto se ha fabricado mediante mezclado en fundido, es el método más empleado, sin requerimiento de uso de disolventes para llevarlo a cabo.

En bibliografía se han empleado los procedimientos detallados anteriormente, empleando otros materiales para su conformación, PEEK [19], poliamida 6,6 [20], poliestireno [15], polietileno [13], [14].

1.4 Polímeros

Los polímeros son macromoléculas de gran masa molar que puede variar desde miles a millones de gramos, estas moléculas están formadas por la repetición de grupos funcionales simples, llamados monómeros. El proceso químico de unión de los monómeros para dar lugar a las macromoléculas o polímeros se denomina polimerización.

El grado de polimerización nos indica el número de veces que se repite el monómero para formar la macromolécula, para grados de polimerización muy bajos se obtienen líquidos a temperatura ambiente, al aumentar el grado de polimerización el producto será sólido aumentado progresivamente la temperatura de fusión, sin embargo, por tratarse en muchos casos de sólidos amorfos no hablamos de punto de fusión si no de un reblandecimiento progresivo con la temperatura.

El desarrollo de la química de polímeros comenzó a principios del siglo XX con la investigación del comportamiento de ciertos materiales, como el hule. Sin embargo los científicos de la época no aceptaron la idea de la existencia de macromoléculas, por lo que postularon que los polímeros consistían en agregados de unidades más pequeñas, unidas por fuerzas intermoleculares. Esta creencia persistió durante varios años hasta que

Hermann Staudinger demostró la existencia de moléculas extraordinariamente grandes y que cada una contenía muchos miles de átomos unidos por enlaces covalentes.

Actualmente la fabricación y uso de polímeros se presenta en casi todos los aspectos de nuestra vida, alrededor de un 90% de los químicos actuales, trabajan con polímeros.

1.4.1 Clasificación de los polímeros

Desde un punto de vista práctico, clasificamos los polímeros según la estabilidad de su estructura.

- Estructura lineal: Termoplásticos (acrílico, nylon, etc)
- Estructura ramificada: Termoplásticos (polietileno)
- Cadenas cruzadas: Elastómeros (caucho, etc)
- Red molecular: Termoestables (epoxi, fenólicos, etc.)

Además de acuerdo al comportamiento térmico y mecánico que presentan los diferentes polímeros podemos clasificarlos de la siguiente manera:

Polímeros termoplásticos: Son polímeros que a determinadas temperaturas se convierten en fluidos, permitiendo su moldeado en la forma deseada al enfriarse. Estos polímeros pueden ser recalentados y conferirles diferente forma varias veces sin repercutir significativamente en sus propiedades. Se corresponden mayoritariamente con estructura lineal y ramificada.

Polímeros termoestables: Se fabrican de manera permanente, no pueden ser refundidos y se degradan por calentamiento a altas temperaturas (carbonización), En general son rígidos y duros incluso a altas temperaturas. Sus estructuras son redes moleculares.

Elastómeros: Son materiales que se fabrican de manera permanente que pueden sufrir enormes deformaciones elásticas al aplicarles una fuerza, sin embargo son capaces de recuperar su forma original totalmente o casi cuando la fuerza desaparece. Su estructura son cadenas cruzadas pero en menor grado que en los termoestables.[21]–[23]

1.4.2 Polímeros ingenieriles

Los polímeros ingenieriles son aquellos polímeros que presentan propiedades de altas prestaciones en comparación con polímeros comerciales o estándar, buscan una mejor resistencia y mejor comportamiento a la exposición en temperaturas elevadas. Su precio en comparación con los polímeros habituales es mayor y su producción en volumen también es menor. Dichos polímeros pueden trabajar a temperaturas mayores de 300 °C y tener resistencias incluso superiores al acero.

Las propiedades comunes en estos polímeros son: la mayoría son aislantes, aunque algunos polímeros poseen cierta conductividad útil, suelen ser resistentes a la corrosión y al ataque químico. [23], [24]

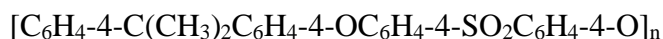
Dentro de este grupo de polímeros se encuentra la elección de nuestro material de la matriz del nanocompuesto, la polisulfona.

1.5 Polisulfona

La polisulfona, “PSU”, pertenece a la familia de los polímeros termoplásticos, como características destacables están su alta resistencia y estabilidad a altas temperaturas. Este polímero es rígido y transparente, manteniendo estas propiedades entre -100 °C y 150 °C. Su temperatura de transición vítrea, t_g , que es la temperatura donde se manifiesta un fuerte cambio de las propiedades físicas y mecánicas, es de 185-190 °C. Cuando el polímero se enfría por debajo se vuelve duro, rígido y quebradizo, presentando propiedades similares a los vidrios. Por encima de esta temperatura el polímero se comporta como un líquido más o menos viscoso con ciertas propiedades elásticas.

Se emplea en la industria alimentaria, en piezas del sector médico (Debido a que se requiere esterilizaciones a altas temperaturas y repetidamente, como membranas para diálisis, brackets, vías), aislantes en la industria electromecánica etc. [25]–[27].

La “PSU” tiene como fórmula lineal:



La figura 1.4 muestra la estructura de “PSU”

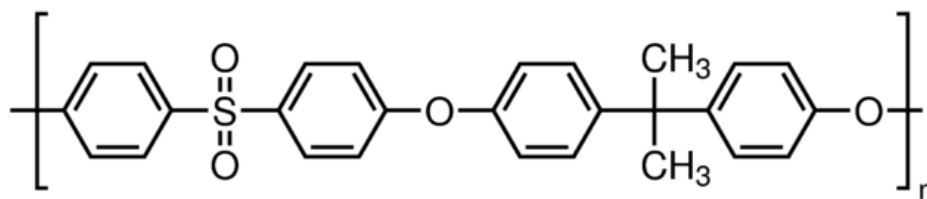


Figura 1.4 Estructura química de la polisulfona (PSU).

1.6 Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono, “NTCs”, están compuestos únicamente por átomos de carbono considerándose una forma alotrópica del mismo. Presentan una estructura cilíndrica cuyo diámetro externo varía entre 1 y 50 nanómetros. Si bien el reconocimiento del descubrimiento de los mismos se le adjudica a Iijima en 1991 tras publicar un artículo en la revista *Nature* sobre ellos[28], la primera mención sobre la formación de filamentos de carbono fue descrita en 1889 aunque debido a las limitaciones tecnológicas no es posible adjudicar el descubrimiento. Con el primer microscopio de transmisión electrónica, “TEM”, en 1939 se logra esclarecer la morfología y textura interna de los filamentos. Un grupo de investigadores rusos aportaron las primeras evidencias de la formación de tubos de carbono debido a la baja resolución de los “TEM” de la época no se logró diferenciar el número de capas presentes. [29]

El descubrimiento de los nanotubos de carbono de pared sencilla se dio simultáneamente por los grupos de investigación de Iijima e Ichihashi y Bethune et al. En 1993[30], con una diferencia en el envío del artículo a la revista *Nature*.

Desde su descubrimiento, los “NTCs” se han convertido en un importante objeto de estudio debido a sus excelentes propiedades mecánicas módulo de Young teórico de aproximadamente 1000 GPa y una resistencia a la tracción de hasta 100 GPa, además de tener la posibilidad de ser modificados con otros elementos para mejorar la interacción con la matriz.

Los nanotubos de carbono se pueden clasificar según el número de capas que lo componen.

Formados por una capa, nanotubos de carbono de pared sencilla, SWCNTs (Single Wall Carbon Nanotubes), que podrían ser considerados como una lámina de grafeno (el grafeno es una monocapa de enlaces sp^2) enrollada formando un cilindro, los átomos de carbono, asimismo, en el cilindro tienen cierto carácter sp^3 que se incrementa a medida que el radio de curvatura decrece. Se observa en la primera imagen de la figura 1.5.

Formados por varias capas, nanotubos de carbono de pared múltiple, MWCNTs (Multiple Wall Carbon Nanotubes), las capas se sitúan de forma concéntrica, con una separación entre capas de aproximadamente 0,34 nm, Se indica en la segunda imagen de la figura 1.5.

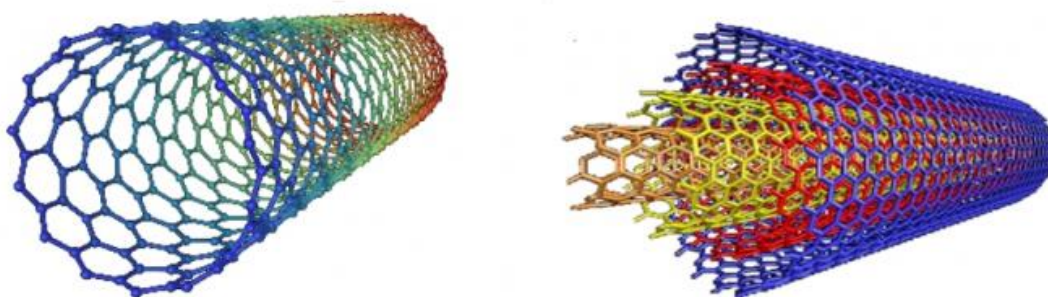


Figura 1.5 Nanotubo de carbono de pared simple y nanotubo de carbono de pared múltiple

O bien podemos clasificarlos de una forma más específica, mediante la estructura atómica de los “NTCs”.

La forma de enrollamiento de los tubos está descrita por la quiralidad del nanotubo (también llamada helicidad o “wrapping”) definida por el ángulo quiral, θ y el vector circunferencial, que señala la localización relativa de dos posiciones del nanotubo, C_h , tal como se muestra en la figura 1.6, que sigue la fórmula siguiente:

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$$

Donde n y m son el número de pasos a lo largo del zig-zag de los enlaces de carbono del enrejado hexagonal y \vec{a}_1 y \vec{a}_2 son vectores unitarios. Con m y n , ambos números enteros, podemos nombrar los tres tipos de orientación de los átomos de carbono alrededor de la circunferencia del nanotubo.



Figura 1.6 Diagrama formación nanotubo mediante una lámina de grafeno arrollada.

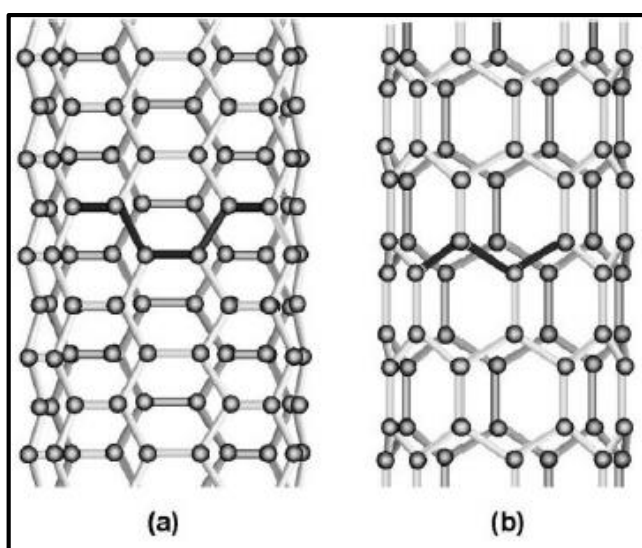


Figura 1.7 Estructura atómica de (a) un nanotubo "arm-chair" y (b) un nanotubo zig-zag.

Si $n = m$ se denominará "armchair" además su ángulo quiral, θ , será de 30° , lo llamaremos zigzag si $n = 0$ o $m = 0$ y θ son 0° , por último el resto serán quirales. La quiralidad de los nanotubos tiene una gran importancia en el transporte de propiedades, principalmente en las propiedades electrónicas. Los armchair SWCNT son metálicos, SWCNT con $n - m = 3i$ (siendo i un entero distinto de 0) son semimetálicos, por último, si tenemos un SWCNT con $n-m \neq 3i$ son semiconductores.

Los nanotubos empleados en este proyecto son multicapa (MWCNT), estos contienen una gran variedad de quiralidades, por lo que es muy complicado predecir sus propiedades. [1], [31], [32]

Actualmente se emplean diferentes técnicas para la obtención de nanotubos de carbono, sin embargo no se ha encontrado la manera más efectiva de producción para la obtención de grandes cantidades de nanotubos sin aparición de defectos en las paredes de los mismos. Los métodos más empleados son; la obtención por arco de descarga, fue el primer proceso utilizado en la obtención de “NTCs”, la deposición química en fase vapor, “CVD” y la obtención por vaporización con láser [5], [33]

1.6.1 Funcionalización de nanotubos de carbono

La interacción entre nanorrefuerzo y matriz con nanotubos de carbono tiene diversas complicaciones debidas a la naturaleza hidrófoba de la superficie de los “NTCs” que los hace poco solubles en muchos disolventes dificultando la interacción y dispersión de estos en la matriz, no consiguiendo una mejora sustancial de propiedades[8].

El objetivo de la funcionalización del nanorrefuerzo, reside en mejorar la dispersión de nanotubos en la matriz para comunicar una mejora de propiedades sustancial a la matriz, aumentar la relación interfacial, mejorar la adhesión de las nanopartículas a la matriz y fortalecer la interfase, que supongan una mejora en las propiedades mecánicas, eléctricas, biocompatibilidades así como otras muchas propiedades de los materiales nanocompuestos. [4], [34]–[36]

Para anclar la polisulfona a la superficie de los nanotubos de carbono y obtener así nanotubos funcionalizados para la fabricación de nanocompuestos existen multitud de métodos para realizar la modificación: click chemistry, RAFT, ROP (“Ring opening polymerization”), cycloaddition etc [4], [5], [7], [9], [37].

En nuestro caso para la funcionalizar el refuerzo hemos empleado el método “*nitrene chemistry*” todo el proceso se explicará con detalle a continuación. Este tipo de reacciones se encuentran englobadas dentro de las reacciones “*click chemistry*”, las cuales presentan gran relevancia en la actualidad. Estas reacciones fueron introducidas por K.B Sharpless en 2001 para describir reacciones con un alto rendimiento, fáciles de realizar y empleando

disolventes fáciles de eliminar y procesar[38]. Un ejemplo de aplicación reacción de apertura de anillos por ataque nucleófilo de epóxidos y aziridinas.

El concepto de la funcionalización vía “*nitrene chemistry*”, reside en la molécula nitreno ($R-N:$) tal como se muestra en la figura 1.8, análogo a los carbenos ($R-C:$). Los nitrenos son altamente reactivos, se producen como activos intermedios a partir de azidas por termólisis o fotólisis con expulsión de gas nitrógeno, dado la insaturación de los enlaces de carbono de los nanotubos de carbono, los nitrenos pueden así atacar la superficie convexa de los nanotubos dando lugar a nanotubos funcionalizados pudiendo anclar la polisulfona a ese enlace generado. [4], [6]–[8]

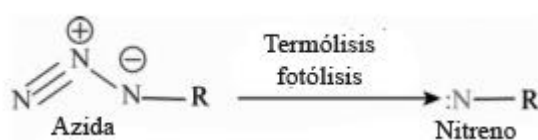


Figura 1.8 Formación de nitreno

En la actualidad numerosas investigaciones sobre nanocompuestos, formados por matriz polimérica y empleando como nanorrefuerzo nanotubos de carbono tanto sin funcionalizar como funcionalizados, han puesto de manifiesto las excelentes propiedades que confieren estos al material, perceptible en propiedades mecánicas observando un aumento del módulo elástico con aumento de carga, así como la importancia de la dispersión de los “NTCs” y alineamiento en la matriz [1], [31], [39], [40]

Además de una mejora sustancial en las propiedades mecánicas también se ha demostrado que la adición de cargas de un porcentaje moderado de nanorrefuerzo, aproximadamente del 1% hace que la temperatura de transición vítrea experimente un aumento. Asimismo, al adicionar “NTCs” se observa una mejora en la conductividad del material obtenido [15], [39], [41].

1.7 Objetivos

En base a la búsqueda bibliográfica realizada y a los trabajos previos que otros autores han realizado, en este trabajo fin de grado, “TFG”, se plantea mejorar las propiedades tanto mecánicas como eléctricas de materiales nanocompuestos basados en “PSU” y “NTCs”. La mejora de estas propiedades se conseguirá realizando una modificación superficial sobre la superficie de los “NTCs”, para así mejorar la relación interfacial, y en consecuencia su dispersabilidad en la matriz polimérica.

Los objetivos específicos pueden resumirse en los siguientes:

1. Modificar los “NTCs” con “PSU” en los laboratorios de la universidad para intentar una mejora en la solubilidad y dispersión que se escenifique en una mejor transmisión de propiedades del refuerzo a la matriz, caracterizando posteriormente tanto los nanotubos comerciales como los modificados con diversas técnicas y comparando los resultados de ambos “NTCs”.
2. Fabricación de los nanocompuestos mediante mezclado en fundido con diversas proporciones de nanorrefuerzo
3. Estudio de propiedades y analizar la repercusión del nanorrefuerzo en la mejora de propiedades de la matriz, así como el efecto de la funcionalización de nanotubos en las mismas.

1.8 Planificación del proyecto

Se detalla en la tabla 1.1 y junto con el diagrama de Gantt en la figura 1.9 la planificación del proyecto, correspondiente a la planificación de tareas

Tabla 1.1 Planificación del proyecto

Nº	Nombre de tarea	Duración
1	Búsqueda de información	2 meses
2	Síntesis de materiales	3 meses
2.1	Modificación de PSU	
2.2	Anclaje de PSU a NTCs	
2.3	Caracterización materiales partida	
3	Preparación de muestras	2 días
4	Preparación de nanocompuestos	1 mes
4.1	Extrusión	
4.2	Inyección	
5	Caracterización nanocompuestos	1 mes
5.1	Estudio morfológico	
5.2	Reología	
5.3	TGA	
6	Medida de propiedades	2 meses
6.1	Propiedades mecánicas	
6.2	Propiedades térmicas	
6.3	Propiedades eléctricas	
7	Escritura de memoria	1 mes

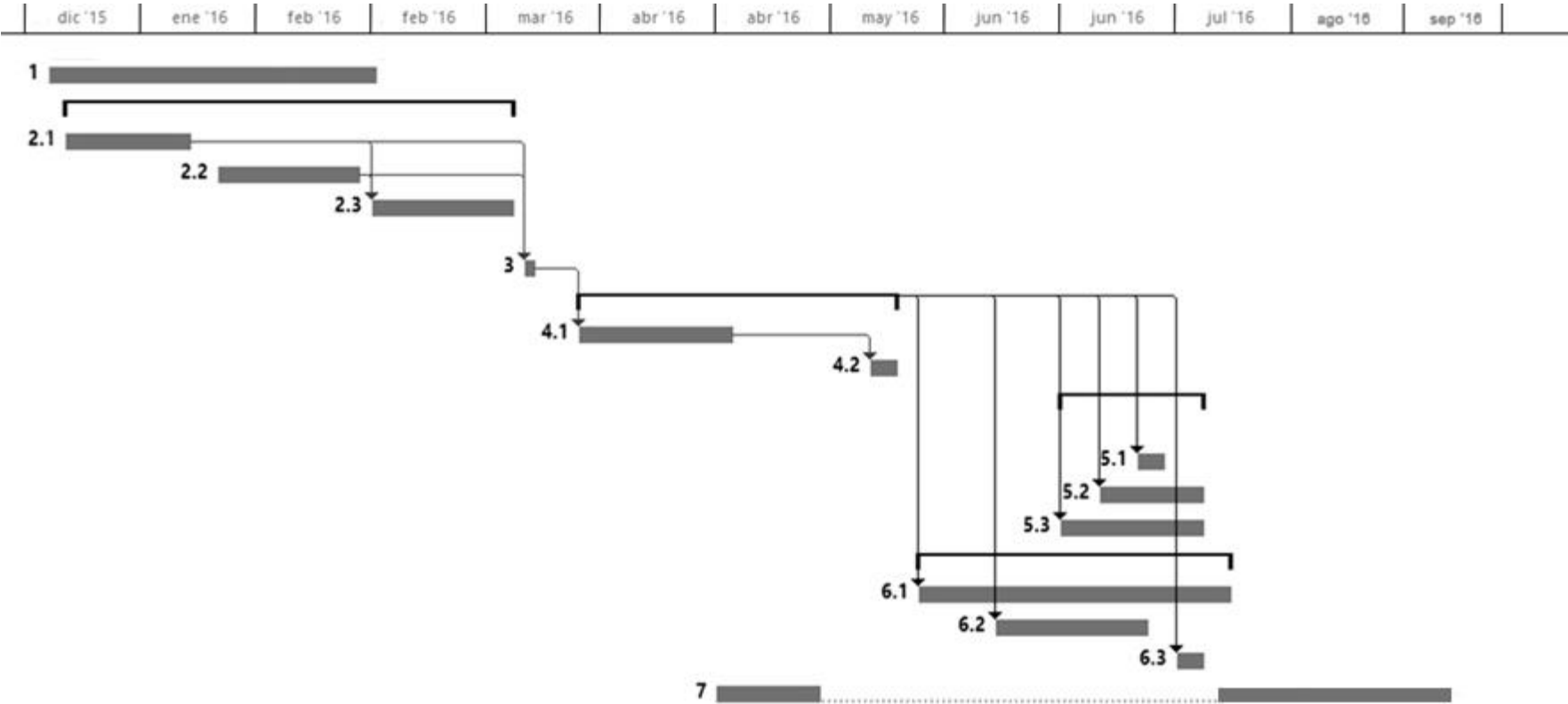


Figura 1.9 Diagrama de Gantt de la planificación del proyecto

Capítulo 2: MATERIALES Y MÉTODOS.

En este segundo capítulo se detallarán los materiales empleados (materiales de partida, disolventes etc.) así como se describirán los métodos experimentales empleados en el proyecto.

2.1 Materiales empleados

A continuación, se detallan todos los materiales empleados en el proceso de fabricación y caracterización de los materiales de partida y los nanocompuestos elaborados.

2.1.1 Matriz polimérica

Para la matriz de nuestro nanocompuesto hemos empleado polisulfona, Ultrason® S 2010 NAT de la compañía BASF, englobadas en su rango de productos Ultrason S. Con una temperatura máxima de trabajo de 180 °C, y una temperatura de transición vítrea, Tg de aproximadamente 186 °C, y un peso molecular Mn = 14000 aproximadamente, todas las propiedades se encuentran en la ficha técnica suministrada en la web de la compañía [42], [43] *ver ficha técnica del anexo.*

2.1.2 Nanorrefuerzo, nanotubos de carbono

Como refuerzo del nanocompuesto se han empleado nanotubos de carbono multicapa comercializados en forma de polvo, de la empresa Arkema Graphistrength™. Las propiedades de los “NTCs” se muestran en la tabla 2.1. [44][45].

Tabla 2.1 Propiedades de nanotubos de carbono

Material	SWCNT	MWCNT	Acero
Módulo Young (GPa)	1054	1200	208
Resistencia a tracción(GPa)	150	150	0.4
Densidad (g/cm³)		2.6	7.8
Conductividad térmica (W/Mk)	3000		
Conductividad eléctrica S/m	10 ⁵ - 10 ⁷		

2.1.3 Funcionalización del nanorrefuerzo

En la modificación con “PSU” de los nanotubos, se ha utilizado polisulfona de la compañía Sigma-Aldrich con peso molecular $M_n = 16000$ g/mol y $M_w = 32000$ g/mol en pellets. Se adjunta la ficha técnica suministrada por la compañía. *Ver ficha técnica del anexo.*

2.1.4 Disolventes y otros materiales

Para la modificación de la polisulfona que posteriormente anclamos a los NTCs se ha empleado diclorometano anhidro, cloroetilisocianato, metanol, N-N dimetilformamida DMF, azida de sodio y agua, todos ellos suministrados por Sigma-Aldrich.

En el estudio de la estabilidad en disolución de los nanotubos, tanto modificados como sin modificar, se han empleado los siguientes disolventes: Agua destilada (H_2O), Metanol (CH_3OH), Cloroformo ($CHCl_3$), Dimetilformalmida (DMF) y n-metilpirrolidona (NMP), todos ellos suministrados por la empresa Sigma-Aldrich.

Para SEM y FESEM disolvimos NTCs en isobutanol ($C_4H_{10}O$), suministrado también por Sigma-Aldrich.

Para el estudio de conductividad se ha empleado pintura conductora de plata RS 186-3600 de la compañía RS.

2.2 Métodos instrumentales

2.2.1 Espectroscopía infrarroja, FT-IR

La espectroscopia de transformada de Fourier fue perfeccionada por astrónomos a mediados del siglo XX para estudiar el espectro infrarrojo de estrellas lejanas. A finales de los años sesenta ya se podían adquirir instrumentos para estudios químicos tanto para la región del infrarrojo lejano ($10-400\text{ cm}^{-1}$) como para la región infrarroja común.

Esta técnica presenta grandes ventajas. La primera es el rendimiento que se obtiene, ya que tiene pocos elementos ópticos y ninguna rendija que atenúe la radiación. La segunda es que tiene una alta potencia de resolución y por último todos los elementos de la fuente

llegan al detector de forma simultánea lo que reduce el tiempo requerido para obtener un espectro en cualquier relación señal-ruido.

La absorción de radiación infrarroja se limita en gran parte a especies moleculares para las cuales existen pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados vibracionales y rotacionales. [46]

Esta técnica se ha empleado fundamentalmente para la caracterización de materiales de partida y para obtener información sobre la funcionalización de nanotubos.

El espectrómetro utilizado fue el sistema Perkin Elmer GX 2000, esta técnica se empleó para la caracterización de los nanorefuerzos, sin modificar y modificados. Fueron analizados en el rango medio y registrados en el intervalo $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, con una resolución de 4 cm^{-1} y haciendo 20 barridos por muestra.

Cada muestra se preparó a partir de una pastilla de KBr, con 1 % en peso de la muestra, dispersas y creadas bajo presión, para obtener una transparencia buena en la experimentación.

2.2.2 Termogravimetría, TGA

En este análisis se registra la masa o porcentaje de masa de la muestra de forma continua, en función de la temperatura o el tiempo. La representación de los datos se denomina termograma o curva de descomposición térmica.

Este método nos ha permitido determinar la estabilidad térmica de los diferentes nanocompuestos fabricados, así como de nuestro nanorrefuerzo y la posibilidad de obtener de manera cuantitativa la cantidad de polímero anclado a la superficie del nanorrefuerzo. [46]

Esta técnica, nos facilitó el análisis de la pérdida de masa en porcentaje en función de la temperatura en °C. Calculando a posteriori el número de cadenas por nm^2 de “PSU” en la superficie de los “NTCs”.

En este proyecto el equipo empleado es el modelo PERKIN ELMER STA 6000. Los ensayos de los nanorrefuerzo se hicieron con una rampa de temperatura de 10 °C/min en un rango de 50 a 900 °C en atmósfera controlada de nitrógeno con un flujo de 40 ml/min.

Para los TGA de los nanocompuestos se ha utilizado el sistema Q50 TGA, de TA instruments, las condiciones de los ensayos se muestran en la tabla 2.2.

Tabla 2.2 Condiciones ensayos TGA

Gas 1	Nitrógeno
Gas 2	Aire
Gas compensación (Nitrógeno)	10.0 ml/min
Gas muestra (Nitrógeno)	90.0 ml/min
Peso de la muestra	24-25 mg
Rango de temperaturas	50-900 °C

Los ensayos se realizaron en el Centro de Investigación IMDEA Materiales situado en el parque tecnológico TecnoGetafe situado en Getafe (Madrid).

2.2.3 Espectroscopia Raman

Con la primera publicación de Iijima en 1991 [28] sobre la observación de nanotubos de carbono de pared múltiple, la espectroscopia Raman se ha empleado para la caracterización y estudio de propiedades de los mismos.

Aunque fue a partir de 1997[47], cuando se demostró la dependencia del espectro de los “SWNTCs” con la energía del láser de excitación como consecuencia de que tiene lugar un proceso Raman resonante que depende del diámetro del nanotubo.

Este ensayo nos proporciona información acerca de la estructura geométrica, electrónica y vibracional de los diferentes “NTCs”, añadiendo la ventaja de ser una técnica no invasiva.

El proceso de dispersión Raman puede resumirse en 3 pasos[48]:

1. Se excita un electrón de la banda de valencia a la de conducción mediante absorción de un fotón.
2. Este electrón es dispersado emitiendo (o absorbiendo) un fonón.
3. El electrón se relaja a la banda de valencia emitiendo un fotón

Con la espectroscopia Raman obtenemos información sobre el carácter grafitico del material y además conseguimos información sobre el grado de orientación.

La espectroscopia Raman se caracteriza principalmente por la presencia de unas bandas más intensas. En primer lugar, presenta una banda intensa en 1600 cm^{-1} , esta se corresponde al orden grafitico, a la que denominamos G. Así mismo observamos también otra banda intensa en 1300 cm^{-1} a la que denominamos D (*“Disorder induced”*) que indica la presencia de defectos en las paredes.

El cociente de intensidades entre D y G, I_D/I_G , nos proporciona información sobre grado de ordenamiento, siendo este cociente menor a mayor grado de ordenamiento.

Las medidas se realizaron en un espectrómetro Renishaw Confocal Raman Microscope provisto de un láser de 514.5 nm y un láser de excitación de argón, Ar.

2.2.4 Calorimetría diferencial de barrido, DSC

Esta técnica de análisis térmico en general es la más usada, sobre todo por su rapidez, sencillez y disponibilidad. Es de las técnicas más utilizadas en estudio de polímeros ya que permite obtener multitud de datos de gran importancia como son: calores de fusión, cristalización, entalpías, calores específicos y transiciones vítreas. [46]

En este proyecto la técnica “DSC” fue principalmente empleada para el estudio y determinación de la temperatura de transición vítrea T_g de la matriz de polisulfona y de los diferentes nanocompuestos.

Para los ensayos de este proyecto se ha utilizado el equipo DSC Mettler Toledo 822 con un sistema de refrigeración por nitrógeno líquido, para realizar barridos a bajas temperaturas.

Para la realización de los experimentos las muestras se introdujeron en crisoles de aluminio estándar de la misma empresa, Mettler Toledo de capacidad de $50\text{ }\mu\text{l}$. El peso

de las muestras ronda los 10 mg, además como referencia se empleó un crisol de aluminio vacío y sellado.

Para sellar los crisoles se recurrió a una prensa con matriz y sello también de Mettler-Toledo.

2.2.5 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo, FESEM

Es un ensayo que al igual que la microscopía electrónica de barrido, “SEM” es capaz de ofrecer una amplia variedad de información procedente de la superficie de la muestra, pero con mayor resolución y con un rango de energía mayor. La manera de trabajar con el equipo es igual al de un “SEM” convencional. Se barre la superficie con un haz de electrones mientras por los monitores se visualiza la información.

En este proyecto la técnica se ha empleado en primer lugar con los nanotubos comerciales y modificados para su caracterización morfológica y comparación, disolviéndolos previamente en isobutanol y evaporando la muestra, y en segundo lugar para comprobar la dispersión de los nanotubos en nuestros nanocompuestos fabricados y morfología de los mismos.

Para observar nuestras probetas en el microscopio ha sido necesario cortarlas, previamente fueron sumergidas en un baño de nitrógeno líquido durante 5 minutos para evitar las deformaciones en la probeta.

El sistema utilizado ha sido microscopio Teneo FEI, y se ha procurado obtener imágenes con diferentes aumentos para obtener toda la información posible, empleando un potencial de 500V-2 KV.

Para mejorar los resultados obtenidos tanto para observar los nanotubos de partida como la superficie por donde se realizó la rotura de las probetas, se recubrieron las muestras con una fina película conductora de oro, Au, durante 30 segundos mediante la técnica de “sputtering”, el equipo empleado fue el Leica EM ACE200.

2.2.6 Reología

El equipo empleado ha sido un reómetro rotacional de la compañía TA Instruments AR 2000ex, los ensayos se han realizado con el reómetro de platos paralelos con la siguientes propiedades, se muestran en la tabla 2.3.

Tabla 2.3 Condiciones ensayo reológico

Temperatura	290 °C
Frecuencia	0.1 – 100 Hz
Amplitud de deformación	5 %
Puntos por década	8

Las muestras requeridas son discos de 25 mm aproximadamente ya que los discos portamuestras del reómetro son discos de aluminio de 25 mm. Para la fabricación de los discos de nuestros nanocompuestos, primero moldeamos unas planchas cuadradas de aproximadamente 1 mm de espesor en una prensa de platos calientes. Una vez finalizado el proceso cortamos los discos de 25 mm aproximadamente, obteniendo 2 discos de cada composición por cada moldeo.

Mediante los ensayos de reología obtenemos la viscosidad compleja, η^* (Pa·s), de los nanocompuestos de matriz polimérica, así como otras variables, por ejemplo, el módulo de almacenamiento G' (Pa). Para obtener dichos resultados el reómetro dispone un plato giratorio, mientras el segundo se mantiene inmóvil, entre ambos se coloca nuestros discos de nanocompuestos induciendo una fricción al material fundido. Obteniendo el torque ejercido y posibilitando el cálculo de las demás variables.

Todos los ensayos reológicos fueron realizados en el Centro de Investigación IMDEA Materiales situado en el parque tecnológico TecnoGetafe situado en Getafe (Madrid).

2.2.6.1 Prensa de platos calientes

Para la fabricación de los discos para el ensayo de reología se ha empleado el moldeo por compresión (termoconformado) obteniendo así lo discos de nuestros nanocompuestos. El proceso combina la temperatura con una aplicación de presión, obteniendo una placa de

nuestro nanocompuesto. El tiempo total del proceso tiene una duración de 50 minutos, la temperatura alcanzada son 250 °C y una fuerza aplicada de 250 KN.

La prensa de platos calientes empleada ha sido el modelo LabPro400, de la compañía FontijneGrotnes, que posee dos planchas metálicas de 320 x 320 de superficie.

El proceso, tanto de presión como de temperatura se detalla en la figura 2.1.

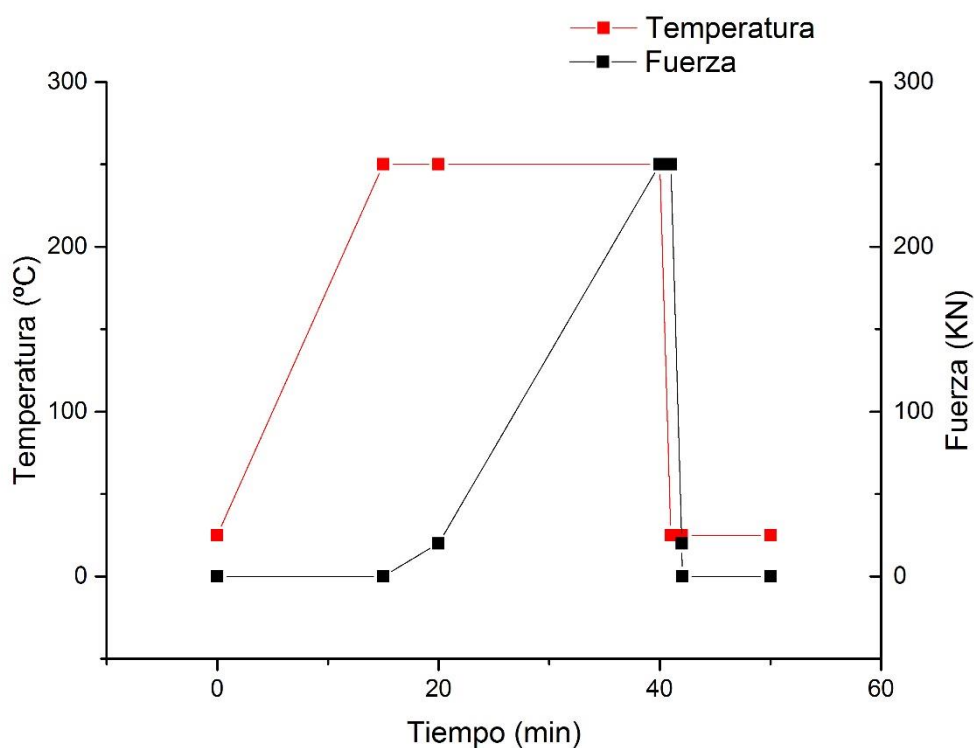


Figura 2.1 Gráfico proceso temperatura y presión para fabricación de discos para reología

2.2.7 Análisis térmico mecánico-dinámico, DMTA

El análisis mecano-dinámico permite estudiar la respuesta del polímero a las sollicitaciones exteriores en un amplio intervalo de tiempos y temperaturas. Se ha convertido en una de las técnicas más empleadas para la caracterización de polímeros, debido a todas las posibles aplicaciones: Detectar transiciones derivadas de movimientos moleculares o relajaciones, determinar propiedades mecánicas, averiguar las propiedades de las estructuras y su morfología etc.

Las transiciones y relajaciones en polímeros amorfos incluídas la T_g , temperatura de transición vítrea, y numerosas transiciones secundarias, son resultado de procesos de relajación que curren por debajo de la T_g .

Este ensayo se realiza con la aplicación de un esfuerzo o deformación periódicamente, normalmente sinusoidal de frecuencia determinada, obteniendo como respuesta la deformación resultante o la tensión respectivamente. Hay disponibles numerosas formas de realizar los ensayos: tensión, es el que vamos a emplear nosotros, compresión, flexión en tres puntos, cizallamiento tipo sándwich, individual/doble en voladizo. [49]

Los ensayos se realizaron en un DMA Q800 de la compañía TA instruments, las probetas de tipo hueso, todas con unas medidas aproximadas de 9mm x 2.98 mm x 1.02 mm (alto x ancho x espesor) teniendo estas medidas en cuenta previo a la realización de cada ensayo, se colocaron en la cámara de temperatura sujetas por los extremos mediante unas mordazas preparadas para el soporte de probetas tipo “film”. De este ensayo obtendremos variables como el módulo de almacenamiento o la temperatura de transición vítrea, T_g .

Las condiciones de los ensayos se muestran en la tabla 2.4.

Tabla 2.4 Condiciones ensayos DMTA

Modo de ensayo	DMA Multi frequency-strain
Tipo de test	Temp ramp/freq sweep
Rampa	2 °C/min
Amplitud	10 μ m
Temperatura final	220 °C
Frecuencia	1 Hz

2.2.8 Ensayo de tracción

El ensayo de tracción (tensión – deformación) es una de las pruebas experimentales más común para determinar propiedades mecánicas de los materiales, este ensayo nos proporciona curvas de tensión – deformación que nos permite obtener diferentes parámetros como el módulo elástico, E , tensión de fluencia, tensión de rotura, elongación etc.

En general la curva obtenida tiene cuatro zonas diferenciadas, las cuatro zonas explicadas a continuación quedan reflejadas en la figura 2.2.

1. Zona elástica: Las deformaciones son proporcionales a la tensión aplicada, el coeficiente de proporcionalidad se denomina módulo elástico, E , característico de cada material. Además, al retirar la carga la probeta recupera la forma inicial.
2. Zona de fluencia o cedencia Se produce una deformación brusca sin incrementar la carga aplicada.
3. Zona plástica: Las deformaciones se hacen más notorias en esta zona, al retirar la carga la probeta solo podrá recuperar parte de su forma inicial, quedando deformada de forma permanente.
4. Estricción: Las deformaciones se concentra en la parte central de la probeta, reduciendo considerablemente la sección de la parte central de la misma, hasta llegar a la rotura, terminando el ensayo.

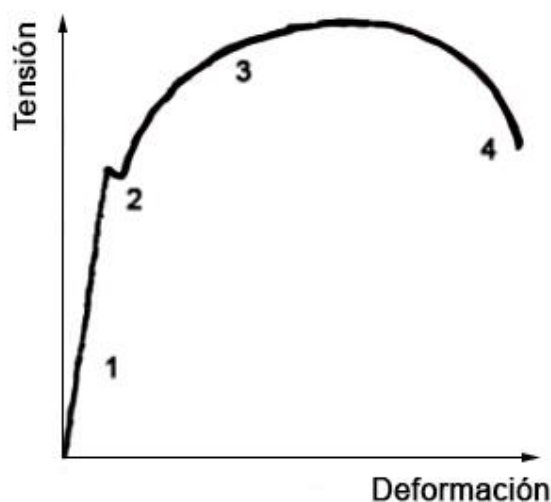


Figura 2.2 Curva ensayo tracción, tensión – deformación.

La máquina de ensayos empleada fue una Shimadzu Autograph AG-I 1KN equipada con una célula de carga de 5 KN. Las propiedades mecánicas de la matriz de polisulfona tanto las probetas de nuestros nanocompuestos se obtuvieron mediante la acción de un esfuerzo uniaxial.

Las condiciones empleadas en estos ensayos se reflejan en la tabla 2.5.

Tabla 2.5 Condiciones ensayo de tracción

Célula de carga	5KN
Velocidad de deformación	1 mm/min
Dimensiones de probeta	9x2.98x1.02 (mm)

2.2.8.1 Preparación probetas ensayo de tracción

Previo al ensayo de tracción, se realizó un tratamiento térmico a las probetas, para eliminar posibles tensiones residuales producidas en la fabricación de los nanocompuestos. Las probetas estuvieron a una temperatura de 170 °C durante una hora, tras esta hora se dejaron enfriar en el horno hasta una temperatura de 40-50 grados centígrados aproximadamente.

2.2.9 Conductividad de los nanocompuestos

Para medir la conductividad de nuestros nanocompuestos utilizamos los discos obtenidos en la inyección junto a las probetas huesos. Los discos tienen unas medidas de 7 mm de diámetro y 0.45 mm de espesor.

Para realizar las medidas se ha empleado un sistema B2911A Precision Source/Measure Unit, de la empresa Keysight technologies. Para configurar el aparato y definir las condiciones de los ensayos usamos el software Quick IV Measurement Software

Este ensayo nos proporciona una gráfica tensión – intensidad obteniendo la resistencia de cada nanocompuesto así como la de nuestra matriz polimérica, mediante la pendiente de la gráfica. Una vez obtenida la resistencia, se calcula la resistividad sabiendo que:

$$\rho = R \cdot \frac{S}{l}$$

Siendo R la resistencia obtenida, S y l, el área y el espesor del disco. Una vez calculada la resistividad, la conductividad es la inversa.

Se ha seleccionado el modo tensión, midiendo intensidad, siempre en corriente continua. Empezaremos en un número muy próximo a cero, 0.00001 V hasta 1 V, tomamos los polos conectados al sistema y los posicionamos en la muestra obteniendo una tabla con los resultados y la correspondiente gráfica.

2.2.9.1 Preparación de discos para conductividad

Para poder realizar las medidas y obtener resultados, se ha limpiado la superficie y se ha aplicado una capa de pintura de plata conductora RS 186-3600 por ambas caras, y las dejamos secar. Una vez que nos hemos cerciorado que la pintura está seca retiramos el material sobrante de la inyección hemos lijado el borde de los discos para que las medidas de conductividad no sean erróneas al interferir la plata en la medida.

Capítulo 3: SÍNTESIS DE NTCs MODIFICADOS Y CARACTERIZACIÓN.

En este capítulo se explicará el procedimiento que se ha llevado a cabo para funcionalizar nanotubos de carbono, así como las correspondientes pruebas y métodos experimentales empleados para su caracterización, claves para determinar si el proceso tuvo éxito.

3.1 Síntesis de nanotubos de carbono modificados

El objetivo de funcionalizar el nanorrefuerzo es mejorar la dispersión de estos en la matriz y favorecer la comunicación de las excelentes propiedades de los nanotubos a la matriz polimérica.

El proceso para llegar a nanotubos de carbono funcionalizados con polisulfona anclada a la superficie de estos se detalla a continuación. Se siguió el mismo procedimiento sintético realizado en el laboratorio para la modificación de óxido de grafeno con cadenas de PSU. La reacción se realizó en cantidades estequiométricas 1:2, para asegurar que solamente se modificó un $-OH$ por cadena de PSU. Se adjunta un esquema de los pasos seguidos en la figura 3.1:

En primer lugar, se llevó a cabo la clorometilación de la polisulfona en una línea de vacío con un reactor Schlenk, disolviendo 5 gramos de “PSU” en 100 mililitros de diclorometano anhídrico bajo atmósfera de nitrógeno. Añadiendo clorometilisocianato en cantidades estequiométricas y la mezcla se agitó durante 24 horas a temperatura ambiente. Al final, la solución se precipitó en metanol y se lavó varias veces con metanol, el polímero PSU-Cl se filtró y se secó en vacío a 120 °C durante 24 horas.

A continuación, 1 gramo de polisulfona clorometilada se disolvió en 15 mililitros de “DMF” (N,N-dimetilformamida) en un matraz de fondo redondo, y se añadió 200 miligramos de azida de sodio a la solución, agitándose durante 24 horas a 60 ° C. La mezcla se precipitó en una mezcla de metanol y agua en proporción 1:1. El producto, PSU-N₃ se secó durante 24 horas a 100 °C al vacío.

Por último, con el producto PSU-N₃ y el método explicado vía “*nitrene chemistry*”, se funcionalizaron los “NTCs”. Este proceso fue optimizado a diferentes relaciones estequiométricas hasta asegurar un anclaje lo suficientemente elevado sobre la superficie de los “NTCs”. Se disolvió “NTCs” con el producto obtenido PSU-N₃ en NMP (N-metil-2-pyrrolidona) a 160 °C durante 48 horas, obteniendo así el producto final.

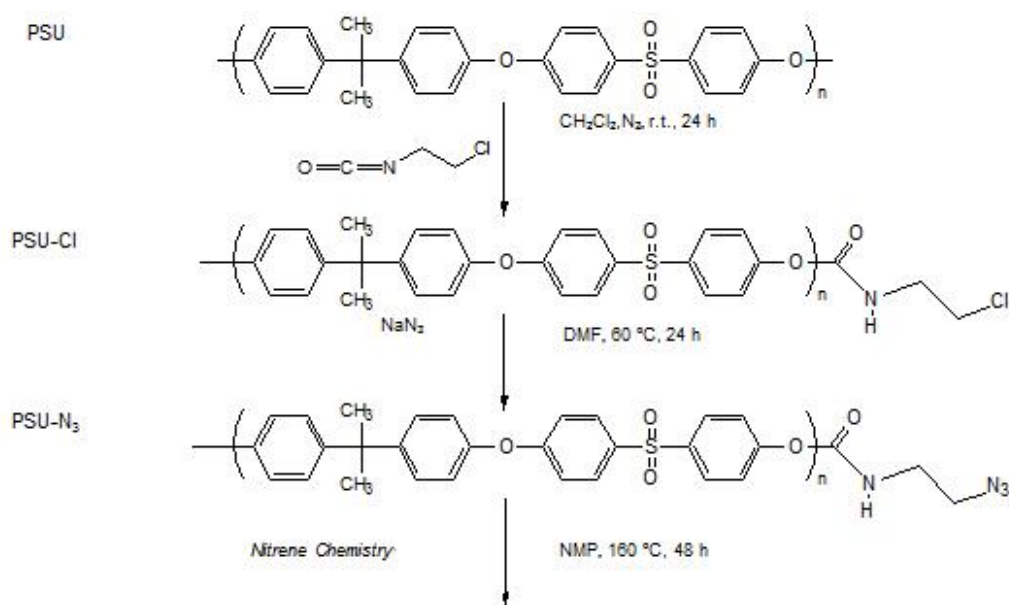


Figura 3.1 Esquema del proceso de modificación de la polisulfona

En la figura 3.2 se muestra el esquema de un nanotubo funcionalizado vía “*nitrene chemistry*”, R en nuestro caso es la polisulfona, polímero elegido para la modificación del refuerzo.

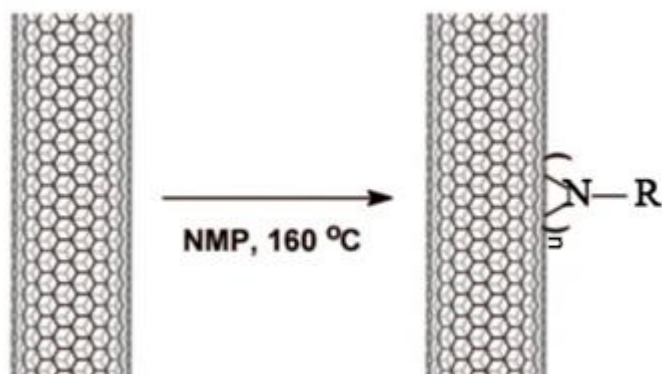


Figura 3.2 Esquema Nanotubo modificado vía “*nitrene chemistry*”

El proceso hubo de repetirse varias veces hasta conseguir un buen anclaje de la polisulfona a los nanotubos y conseguir una cantidad en miligramos de nanotubos reforzados suficiente para realizar la caracterización y la fabricación de nanocompuestos. La cantidad obtenida no fue tanta a lo esperado por lo que como se verá más adelante solo pudimos fabricar nanocompuestos con hasta un 0.5 % de concentración de nanotubos funcionalizados. [4], [6], [8]

3.2 Caracterización de nanotubos

Para comprobar que la funcionalización de nuestro material de partida ha tenido éxito, se han realizado diferentes pruebas de caracterización, explicadas en el capítulo 2. Entre las que se encuentran FESEM, FT-IR, RAMAN, TGA y estabilidad en suspensión.

3.2.1 FESEM

Para corroborar la existencia de polisulfona adherida en las paredes de los nanotubos, que es el objetivo de esta funcionalización, y observar morfológicamente los nanotubos de carbono, recurrimos a la toma de imágenes FESEM, se muestra en las figuras 3.3 y 3.4.

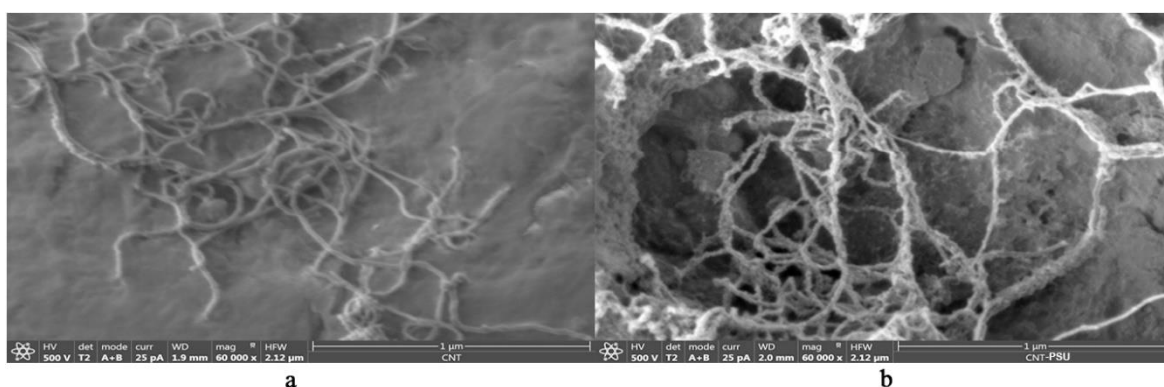


Figura 3.3 Nanotubos comerciales (a) 60000x y nanotubos modificados (b) 60000x

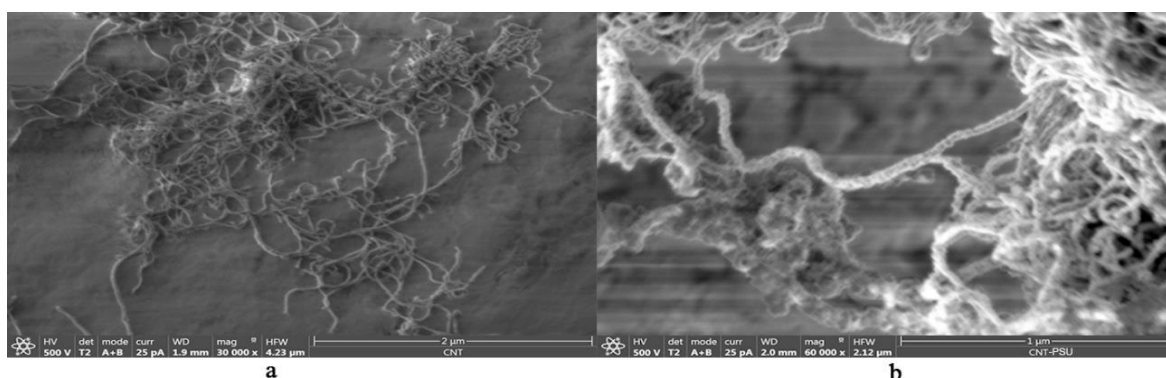


Figura 3.4 Nanotubos comerciales (a) 30000x y nanotubos modificados (b) 60000x

Las figuras muestran, como el nanotubo funcionalizado con cadenas de “PSU”, presenta mayor rugosidad en su superficie, y también un mayor espesor. Esto podría indicar que la funcionalización ha sido llevada a cabo con éxito[4], aunque para ello es necesario emplear otras técnicas para poder corroborarlo.

3.2.2 FT-IR

Los espectros obtenidos en FT-IR, *ver figuras 3.5 y 3.6*, muestran los nanotubos de carbono modificados y los nanotubos comerciales para comparar.

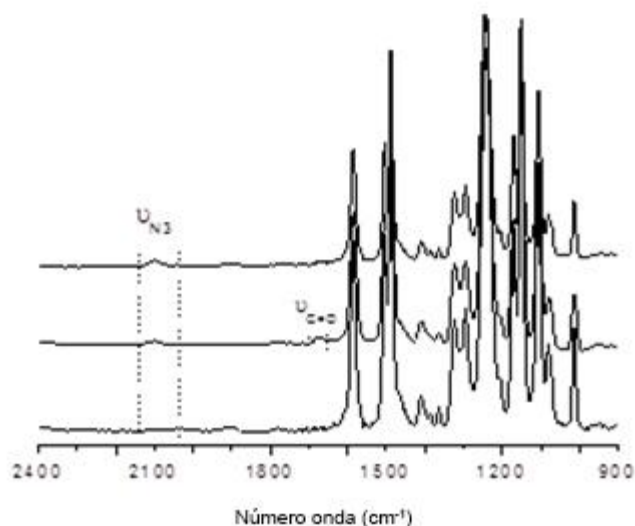


Figura 3.5 Espectro infrarrojo de NTCs.

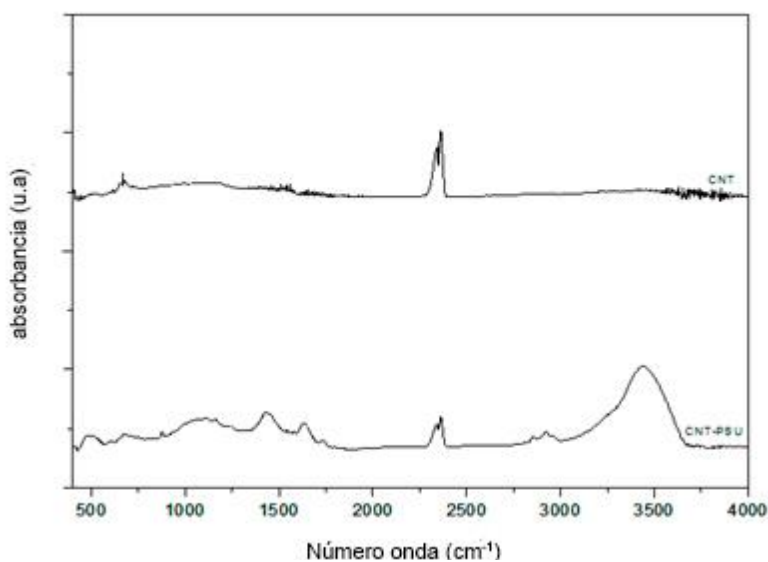


Figura 3.6 Espectro infrarrojo de NTCs

Podemos observar como en los nanotubos de carbono modificados aparecen bandas en 2100 cm^{-1} provenientes de la presencia del ion azida N_3^- introducido en la funcionalización de los nanotubos para anclar la polisulfona, mediante el método de

“Nytrene chemistry”. Asimismo, observamos otra banda en 1700 cm^{-1} en el espectro correspondiente a los nanotubos modificados, correspondiente al enlace $\text{C}=\text{O}$.

Además, en frecuencias de aproximadamente 3000 cm^{-1} en el espectro de los nanotubos funcionalizados observamos bandas correspondientes a diferentes enlaces C-H , donde se observan las bandas provenientes de los anillos aromáticos.

La existencia de las bandas anteriormente mencionadas, evidencian el éxito del anclaje de la polisulfona a la superficie de los nanotubos de carbono.

La banda de 3500 cm^{-1} se asocia con los grupos OH de la polisulfona anclada en los nanotubos modificados, además de la humedad absorbida por las muestras y las pastillas de KBr , ya que la “PSU” absorbe gran cantidad de agua. [7], [8]

3.2.3 Raman

Mediante la espectroscopia Raman comprobamos el número de defectos introducidos en la estructura de los “NTCs”. A continuación en la figura 3.7 se muestran los resultados obtenidos.

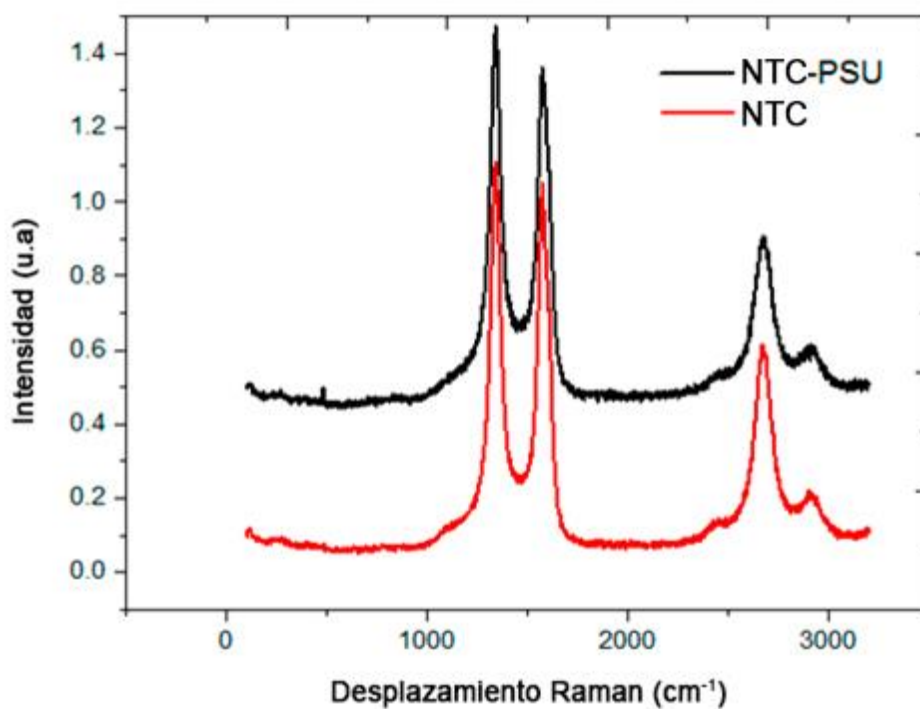


Figura 3.7 Espectroscopia Raman

Como puede observarse en la figura 3.7 las bandas D y G en los nanotubos modificados (CNT-PSU) se desplazan a la derecha, esto indica que se establece una interacción entre las cadenas de polímero anclado y la superficie del “NTC”. También los CNT-PSU experimentan un cambio ascendente en dichas bandas.

Por último se ha estudiado la relación de intensidad de bandas D y G, con el coeficiente (I_D/I_G), se muestra en la tabla 3.1.

Tabla 3.1 Valores coeficiente de intensidad de bandas D y G

Muestra	NTC	NTC-PSU
I_D (u.a)	1.1	1.47
I_G (u.a)	1.05	1.38
I_D/I_G	1.048	1.065

Como puede apreciarse el coeficiente es ligeramente superior en los nanotubos de carbono, siendo de 1.065 en los modificados frente a 1.048 los nanotubos puros. La banda D está relacionada con la presencia de defectos en la superficie de los nanotubos, si hay un aumento del cociente siendo este proporcional a la intensidad de la banda D se asocia a un aumento de defectos en la superficie. El mayor número de defectos, se encuentra asociado a la destrucción de la aromaticidad de la superficie de los “NTCs” debido a que la síntesis realizada tiene lugar sobre los dobles enlaces de los átomos de carbono, por ello podemos afirmar que la reacción ha tenido lugar con éxito y se ha conseguido funcionalizar los “NTCs”.

3.2.4 TGA

En este apartado se mostrará el análisis termogravimétrico (TGA), con el obtenemos el peso perdido con la temperatura de las muestras, NTC y NTC-PSU, pudiendo así comparar los resultados.

También calcularemos el número de cadenas de polisulfona por nanotubo, así como otros datos de interés. En la figura 3.8, está representado la pérdida de peso de los refuerzos frente a la temperatura.

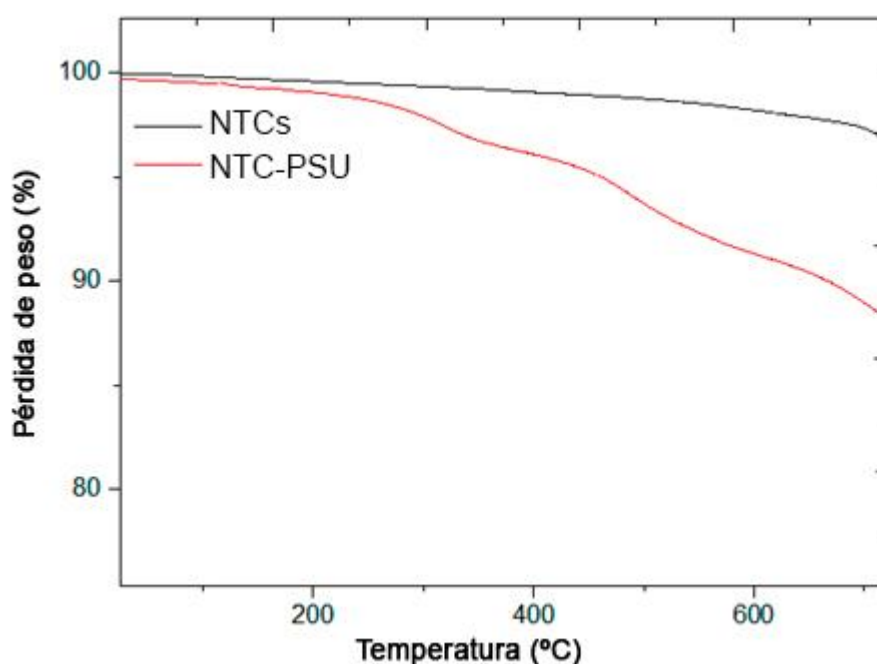


Figura 3.8 TGA nanotubos comerciales y nanotubos modificados

La figura 3.8 muestra evidentes diferencias en la pérdida de peso de los nanotubos modificados, donde es mucho mayor que la de los nanotubos sin modificar, la pérdida de peso de los nanotubos comerciales a más de 700 °C es del 3%, si atendemos a la curva de los nanotubos de carbono modificados, la pérdida de peso es del 12 %, indicando una pérdida mayor de peso debida a la presencia del anclaje de la polisulfona. Esta etapa de degradación coincide con la principal etapa de degradación de la “PSU”, la cual se produce en torno a 450 °C.

A continuación, se realiza el cálculo de varios aspectos importantes, dichos cálculos quedan reflejados en la tabla 3.2:

$$\text{Relación de injerto, } w_t (\%) = \frac{W_{700}}{W_{100}}$$

$$\text{Densidad de cadenas} = \frac{M_c \cdot W_p}{M_p \cdot W_c}$$

$$\text{Área de densidad} = \frac{M_c \cdot W_p \cdot 10^8}{M_p \cdot A_b \cdot W_c}$$

Siendo M_c (12 g/mol) la masa molecular de los nanotubos de carbono, M_p la masa molecular de la polisulfona (16000 g/mol), w_p peso perdido en los nanotubos

modificados, w_c peso perdido en los nanotubos comerciales y por último área superficial de los nanotubos de carbono $220 \text{ m}^2/\text{g}$.

Tabla 3.2 Cálculos TGA

Muestra	Relación de injerto $w_t(\%)$	Densidad de cadenas	Área de Densidad (nm^{-2})
CNT	3	-	-
CNT-PSU	12	0.003	0.14

Los cálculos aportan que hay 3 cadenas de polímero cada 1000 átomos de carbono, comparado con otros trabajos relacionados con el proceso de modificación realizado, podemos decir que la pérdida de peso que experimenta nuestra muestra funcionalizada es similar a la observada en otros artículos, si bien emplean otros polímeros para la funcionalización [6], [8], además el número de cadenas por cada 1000 átomos de carbono es semejante, obteniendo nosotros 3 cadenas por cada 1000 átomos de carbono, y recabando datos de 6 a 60 cadenas por cada 1000 átomos de carbono, dependiendo del método de funcionalización y material usado para la modificación.[4]–[6], [8], [9], [50]

3.2.5 Estabilidad en disolución

Por último, se presenta el estudio de la estabilidad en disolución de nuestros nanorrefuerzos en los siguientes disolventes: agua (H_2O), metanol (CH_3OH), cloroformo (CHCl_3), N,N-dimetilformamida (DMF) y N-methyl-2-pyrrolidona (NMP). Con los datos reportados en otros artículos y en otras formas alotrópicas del carbono[6] sabemos de antemano que debido a la estructura atómica de los nanotubos, no son solubles a priori en disolventes polares como el agua, metanol y cloroformo, sin embargo si se ha observado una buena estabilidad en disolución con dimetilformamida y en N-metilpirrolidona.

A continuación se muestra el estudio realizado de solubilidad para un mal disolvente de la “PSU” como es el CH_3OH , vial de la derecha y para un buen disolvente como es el NMP, vial de la izquierda, que son los disolventes más significativos para “NTCs”. Preparamos 2 miligramos de nanotubos por 2 mililitros de cada disolvente. Una vez preparadas las disoluciones se sonicaron durante media hora.

Tras esa media hora, se fotografiaron las muestras en diferentes momentos de tiempo, observando cuando precipitaban para concluir su estabilidad, quedando indicado en la figura 3.9 para los nanotubos comerciales y en la figura 3.10 para los nanotubos modificados con polisulfona.

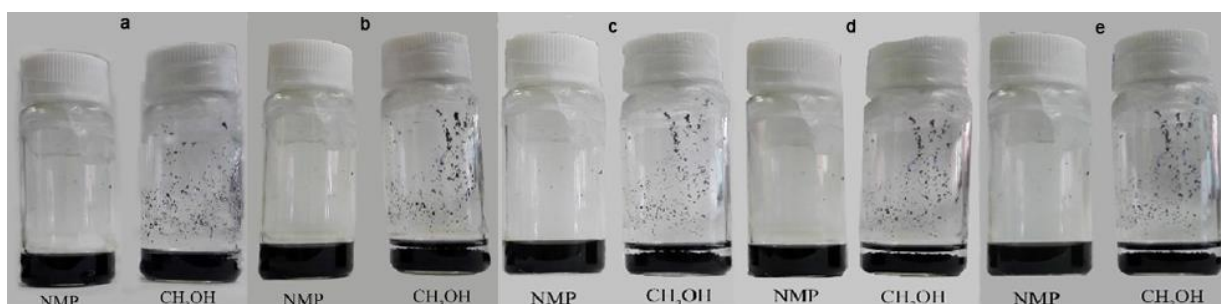


Figura 3.9 NTC estabilidad en disolución, $t = 0 \text{ min}$ (a), $t = 15 \text{ min}$ (b), $t = 30 \text{ min}$ (c), $t = 5 \text{ h}$ (d), $t = 24 \text{ h}$ (e).

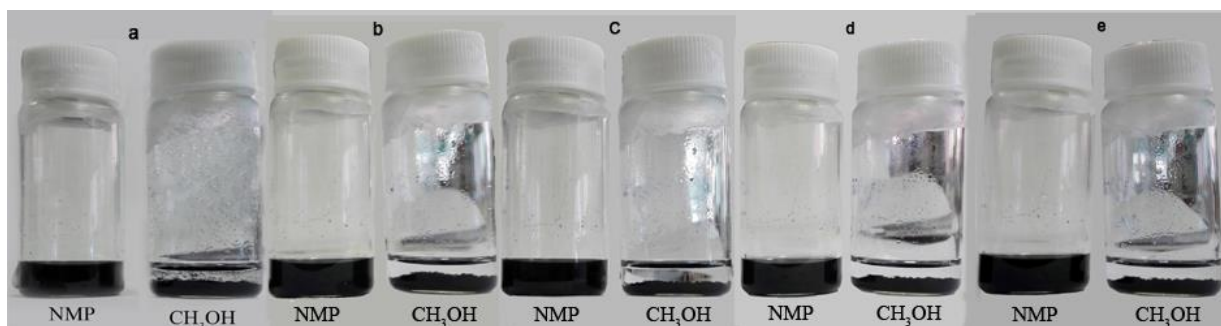


Figura 3.10 NTC-PSU estabilidad en disolución, $t = 0 \text{ min}$ (a), $t = 15 \text{ min}$ (b), $t = 30 \text{ min}$ (c), $t = 5 \text{ h}$ (d), $t = 24 \text{ h}$ (e).

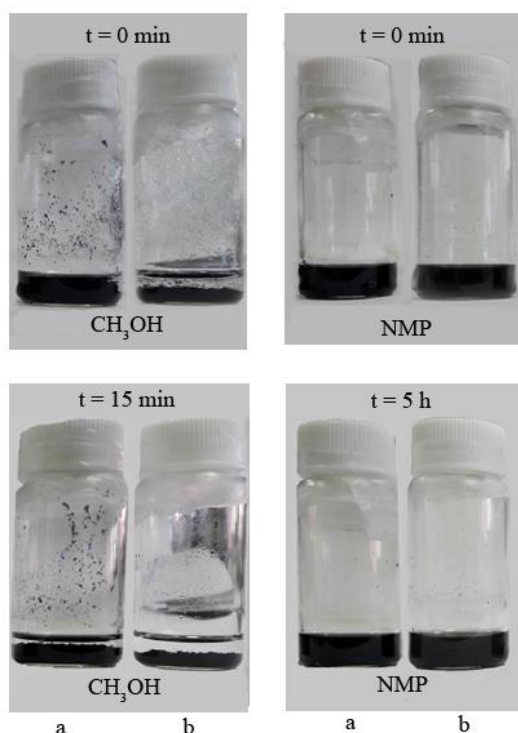


Figura 3.11 Estabilidad en disolución de (a) NTCs y (b) NTCs-PSU en CH_3OH y NMP después de sonicar ($t = 0$ min) y a diferentes tiempos.

Si observamos con detenimiento y con los datos recabados en el laboratorio mientras hacíamos el estudio, efectivamente los nanotubos no presentan estabilidad en disolución en disolventes como el agua, cloroformo y metanol, es decir en disolventes polares. Podemos afirmar que la modificación no hace que los nanotubos sean solubles en estos disolventes.

Las únicas disoluciones estables tras una semana fueron en DMF y NMP, en general, los buenos disolventes de la “PSU” hacen que las disoluciones de nanotubos modificados sean más estables. Por el contrario en disolventes como: H_2O , CH_3OH , CHCl_3 , los cuales son malos disolventes de la “PSU” hacen que los “NTCs” con cadenas de PSU decanten.

Estos resultados son datos concluyentes de la satisfactoria modificación de los nanotubos de carbono con cadenas de polisulfona.

Capítulo 4:

FABRICACIÓN DE NANOCOMPUESTOS Y CARACTERIZACIÓN.

En este capítulo explicaremos como hemos fabricado los nanocompuestos, objeto de estudio de este proyecto. También se expondrá la caracterización de los mismos.

Para este proyecto se han fabricado nanocompuestos con diferente cargas de refuerzo, para nanotubos comerciales los porcentajes son: 0.01 %, 0.05 %, 0.1%, 0.5%, 1%, 3% y para los nanotubos modificados 0.01 %, 0.05 %, 0.1%, 0.5%. En total son 10 composiciones con refuerzo más la composición de únicamente la matriz.

Como ya explicamos en el capítulo 1, hay numerosas formas de elaborar nanocompuestos basados en matriz polimérica. En nuestro caso hemos elegido realizar nuestros nanocompuestos por el método de mezclado en fundido, ya que no se necesitan disolventes y solo emplea técnicas sencillas y de tiempos no excesivamente largos.

4.1 Preparación de materiales

En primer lugar se prepararon en frascos de cristal 5 gramos de “PSU” con “NTC”, cantidad que podíamos introducir en la tolva de la extrusora empleada, haciendo un total de 3-4 frascos, para obtener una cantidad de material en la extrusión aproximado de 15 - 20 gramos, cantidad necesaria para obtener un buen proceso de inyección y teniendo en cuenta que hay posible pérdida de material en la extrusión. La variación de porcentajes

Seguidamente en la tabla 4.1 se muestran todas las composiciones preparadas, desde la matriz sin refuerzo hasta la mayor concentración de “NTC” tanto comerciales como con “NTC” modificados. La tabla está referenciada a 5 gramos de composición, es decir lo preparado en cada vial. Nombraremos las composiciones de la siguiente manera:

- PSU: Matriz polisulfona sin carga de refuerzo.
- P-NTC: Matriz polisulfona con nanotubos de carbono comerciales, es decir sin modificar.
- P-NTC-PSU: Matriz polisulfona con nanotubos de carbono modificados con polisulfona.

Nota: entre paréntesis aparece el tanto por ciento de refuerzo.

Tabla 4.1 Composiciones de los nanocompuestos

Composición	% NTC	Cantidad PSU (mg)	Cantidad NTC(mg)
PSU	0	5000	0
P-NTC(0.01)	0.01	4999.5	0.5
P-NTC(0.05)	0.05	4997.5	2.5
P-NTC(0.1)	0.1	4995	5
P-NTC(0.5)	0.5	4975	25
P-NTC(1)	1	4950	50
P-NTC(3)	3	4850	150
P-NTC-PSU(0.01)	0.01	4999.5	0.5
P-NTC-PSU(0.05)	0.05	4997.5	2.5
P-NTC-PSU(0.1)	0.1	4995	5
P-NTC-PSU(0.5)	0.5	4975	25

Una vez preparadas las composiciones procedimos a la elaboración de nuestras probetas de nanocompuestos.

4.2 Extrusión

En primer lugar preparamos la granza, para fabricar por inyección las probetas, por extrusión, con el objetivo de homogeneizar la matriz con el nanorrefuerzo e intentar tener una buena dispersión en la misma, el material a extruir se ha recirculado durante 10 minutos. Para realizar este proceso hemos empleado un sistema de microextrusión, en concreto una microextrusora con doble husillo, Haake Minilab II de la empresa ThermoFisher Scientific.

El modo de funcionamiento de la extrusora elegido ha sido con el doble husillo en modo corrotativo, el polímero se ha llevado a una temperatura de 340 °C para que el polímero fluya correctamente. Todas las condiciones, programadas en el software suministrado por la misma empresa, están recogidas en la tabla 4.2.

Como consideración principal al realizar las extrusiones mantener la extrusora limpia al inicio de las extrusiones para evitar contaminación de las muestras y extruir con cargas crecientes de nanorrefuerzo. Además la extrusora debió cerrarse con una llave dinamométrica alcanzando un par torsor de 160 N·m en todos los tornillos de cierre.

Tabla 4.2 Condiciones del equipo de microextrusión

Modo de operación	Co-rotativo
Temperatura (°C)	340
Tiempo de recirculación (min)	10
Velocidad de los husillos (rpm)	150
Cantidad de material permitida en la tolva(g)	5

Una vez realizadas las extrusiones se procedió a cortar el material obtenido, obteniendo la granza necesaria para la inyección. El peso obtenido por composición rondaba los 15 gramos.

4.3 Fabricación de probetas por inyección

Tras la extrusión, se procede a la inyección de nuestras probetas (hueso y disco) destinadas a la caracterización y ensayos de propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas. Para ello se ha utilizado la microextrusora Microsystem 50 fabricada por Battenfeld, situada en la empresa Euroortodoncia SL situada en el polígono industrial Urtinsa II, Alcorcón.

Las probetas disco obtenidas tienen unas dimensiones de 0.45 mm de espesor y 7 mm de diámetro y las probetas hueso tienen 9 mm de altura, 2.98 mm de ancho y 1.02 mm de espesor. En la figura 4.1 a y 4.1 b aparecen las mencionadas probeta hueso y disco respectivamente obtenidas por inyección.

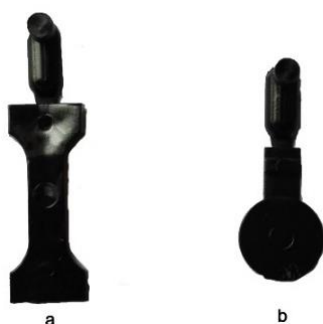


Figura 4.1 Probeta hueso (a) y probeta disco (b) obtenidas por inyección

A continuación en la tabla 4.3 se detallan todas las variables y condiciones involucradas en el proceso de inyección.

Tabla 4.3 Condiciones de inyección

Temperatura inyección (°C)	Temperatura unidad dosificación (°C)	Temperatura de boquilla (°C)	Temperatura de molde (°C)
350	345	345	135
Fuerza de cierre (KN)	Fuerza de apertura (KN)	Carrera expulsores (mm)	Presión de inyección (bar)
20	10	8	500
Presión interior del molde (bar)	Presión de compactación (bar)	Velocidad de inyección (mm/s)	Tiempo de inyección (s)
989	900	200-100-60	0.12
Tiempo de enfriamiento (s)	Tiempo de cierre (s)	Tiempo de compactación (s)	Tiempo de ciclo total (s)
18	1.68	2	27.50

Una vez fabricadas las probetas pasamos a caracterizarlas mediante las técnicas explicadas en el capítulo 2.

4.4 Caracterización de las probetas

Una vez obtuvimos todas las composiciones, obteniendo un número de probetas de 20-30 de cada concentración de nanorrefuerzo, pasamos a caracterizar los nanocompuestos.

4.4.1 FESEM

En primer lugar se realizó FESEM para observar la estructura y dispersión del nanorrefuerzo en la matriz de las probetas. Para ello se emplearon diferentes aumentos, en concreto 300x, 10000x, 20000x y 40000x. A continuación, en la figura 4.2 se muestra la superficie de la probeta de “PSU”. Además en las figuras 4.3, 4.4 se observa las probetas para observar las diferencias de carga de nanocompuestos con 0.5 % de nanorrefuerzo y 3% con “NTCs” sin modificar y en la figura 4.5 el nanocompuesto de 0.5% con “NTCs” modificados.

Nota: El resto de imágenes obtenidas en FESEM se adjuntan en el anexo II.

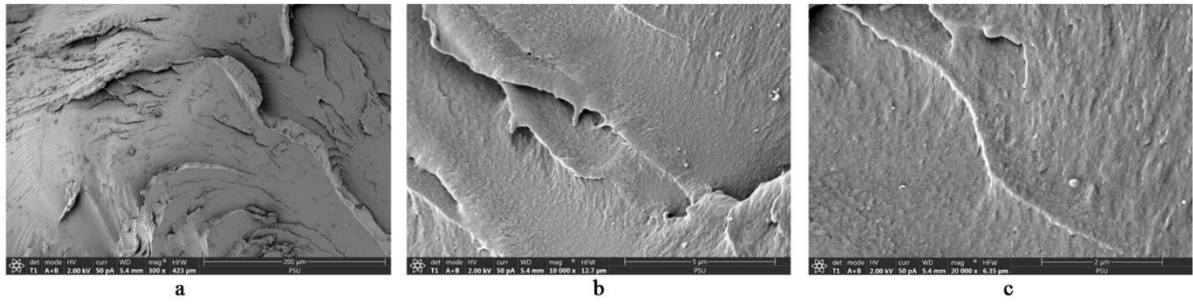


Figura 4.2 PSU sin nanorreinuerzo, (a) 300x, (b) 10000x, (c) 20000x.

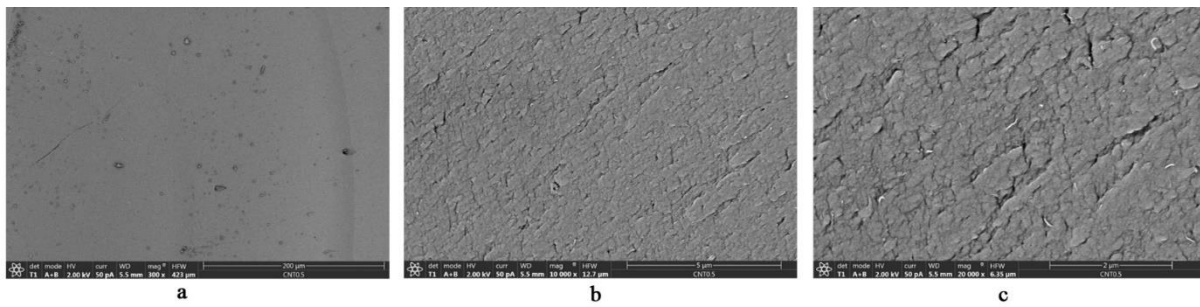


Figura 4.3 P-NTC (0.5), (a) 300x, (b) 10000x, (c) 20000x.

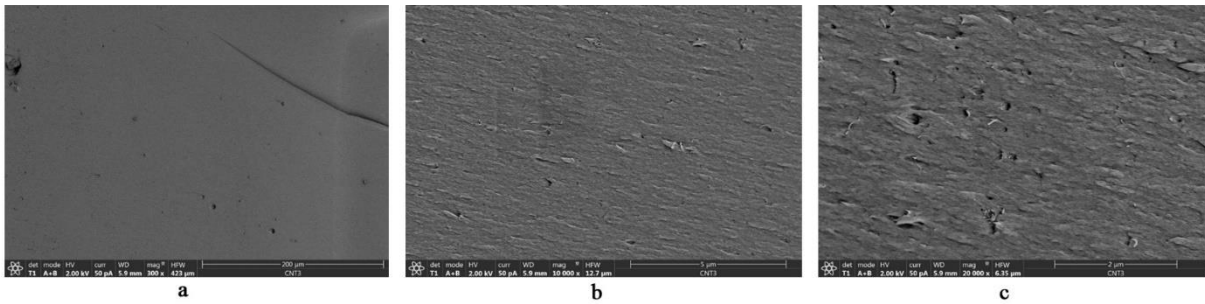


Figura 4.4 P-NTC (3), (a) 300x, (b) 10000x, (c) 20000x.

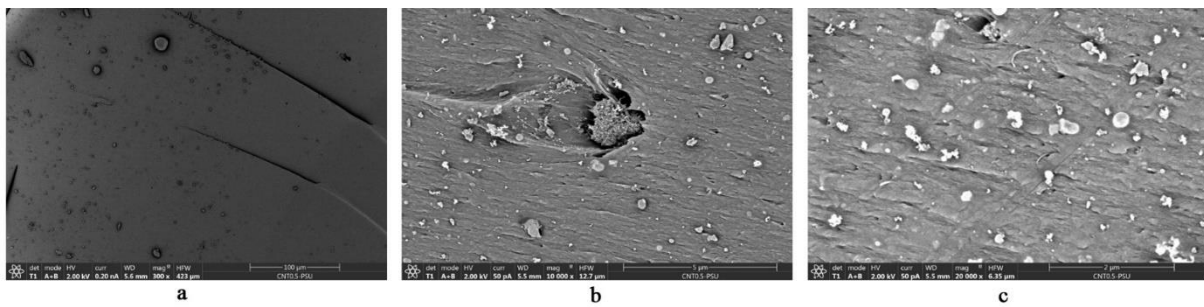


Figura 4.5 P-NTC-PSU (0.5), (a) 300x, (b) 10000x, (c) 20000x.

En primer lugar, se puede observar el cambio en la superficie de la probeta, de los nanocompuestos frente a la polisulfona pura, donde la superficie es más lisa mientras que en la polisulfona la superficie es irregular y rugosa. El método elegido de procesamiento ha sido correcto con nanotubos sin “PSU” anclada a la superficie, sin embargo, este cambio producido en la superficie de fractura en los nanocompuestos con “NTCs” modificados, puede deberse a que las cadenas de “PSU” ha inducido una aparición de aglomerados formando agregados, modificando así la superficie de fractura.

Al mismo tiempo, en las imágenes obtenidas se puede percibir un aumento del número de nanotubos según avanzamos en concentraciones, se muestra una comparación entre porcentaje de 0,1 % frente al 3% en las figuras 4.6 a y 4.6 b.

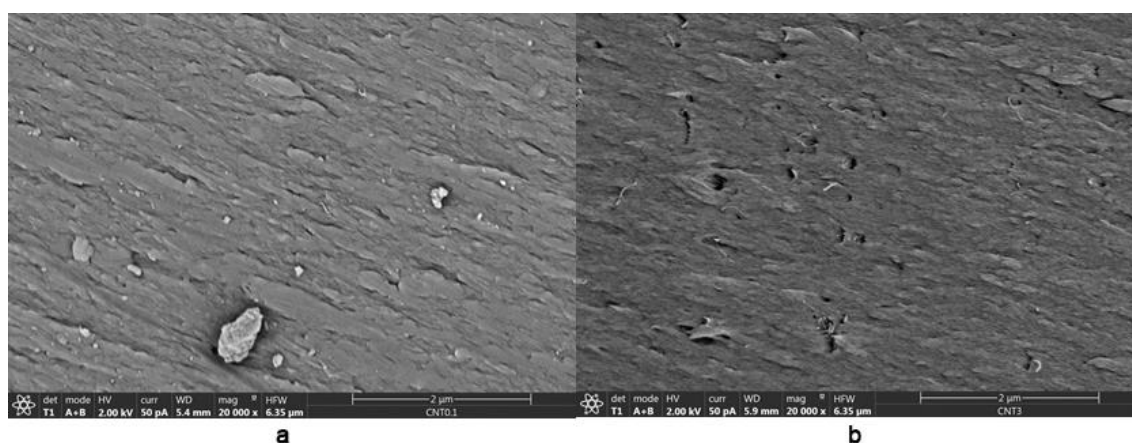


Figura 4.6 P-NTC (0.1) 20000x (a) y P-NTC (3) 20000x (b)

Así mismo al aumentar el porcentaje de refuerzo en la matriz aparece la formación de aglomerados de nanotubos, este hecho es desfavorable para el objetivo de mejorar las propiedades de la matriz. Este hecho se observa en la figura 4.7 donde aparecen los aglomerados en 3 % de nanorrefuerzo, sin embargo, este suceso no aparece en concentraciones menores de 1%, al menos no de forma significativa en lo observado en FESEM.

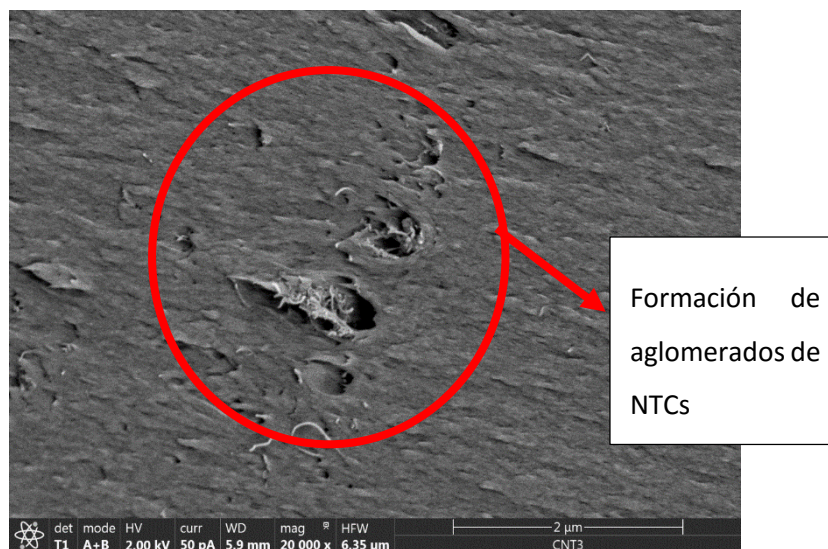


Figura 4.7 Formación de aglomerados en el nanocompuesto con una carga de nanorrefuerzo del 3%

Pese a la formación de aglomerados tras observar varias zonas de las probetas, podemos observar una relativa buena dispersión de los nanotubos en la matriz, en la figura 4.8 correspondiente a una carga de 1% de nanorrefuerzo, podemos observar bastantes nanotubos bien dispersos en la zona de la matriz que aparece en esa toma, sin la aparición de aglomerados.

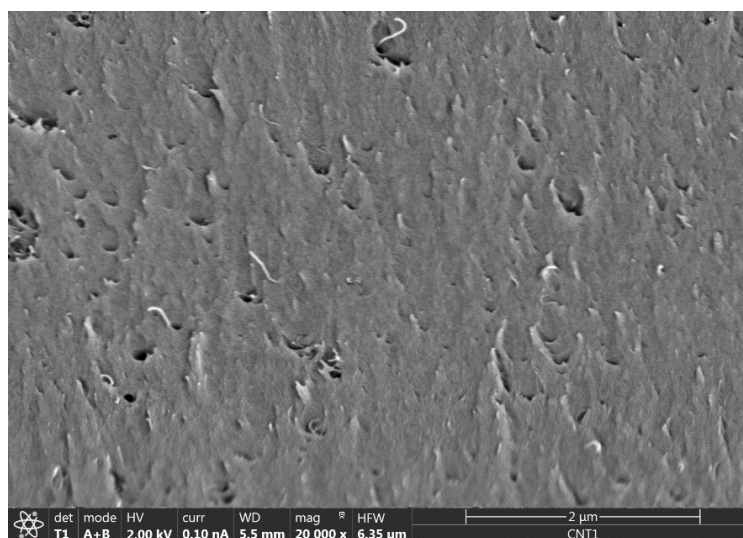


Figura 4.8 Nanotubos dispersos en el nanocompuesto con 1% de carga de refuerzo

Además de la influencia que tiene el porcentaje de refuerzo y la dispersión de los “NTCs” en la mejora de propiedades de la matriz, otro factor determinante es la interacción de interfase matriz-refuerzo, la interacción de los nanotubos (refuerzo) con la polisulfona (matriz) se ve desfavorecida debido a las propiedades de la superficie del nanotubo

(hidrófobos), dificultando la unión a la matriz. Esto se observa en las figuras 4.8 y 4.9 con la aparición de huecos vacíos entre nanotubos y matriz.

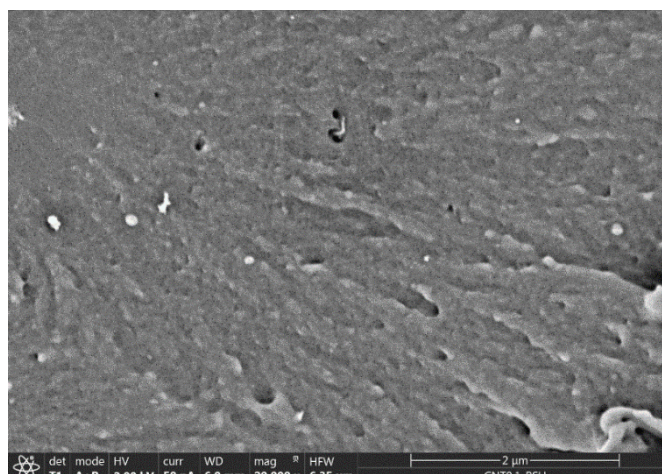


Figura 4.9 P-NTC-PSU (0.1) Nanotubo modificado adherido a la matriz, hueco formado por mala adhesión, 20000x
Teóricamente con la funcionalización de los “NTCs”, en este proyecto con “PSU”, se consigue mejorar este inconveniente, no obstante, experimentalmente en nuestro caso no es posible afirmar este hecho al cien por cien, ya que como podemos comprobar en las figuras 4.8 y 4.9 se ven nanotubos tanto sin funcionalizar como funcionalizados perfectamente adheridos y en otros casos aparecen los citados huecos.

Por otro lado, con la funcionalización de los “NTCs” supuestamente se consigue evitar una formación de aglomerados, cosa que tampoco podemos afirmar, ya que sí que se han observado algunos aglomerados en las probetas de nanocompuesto con nanotubos modificados como se puede percibir en la figura 4.10.

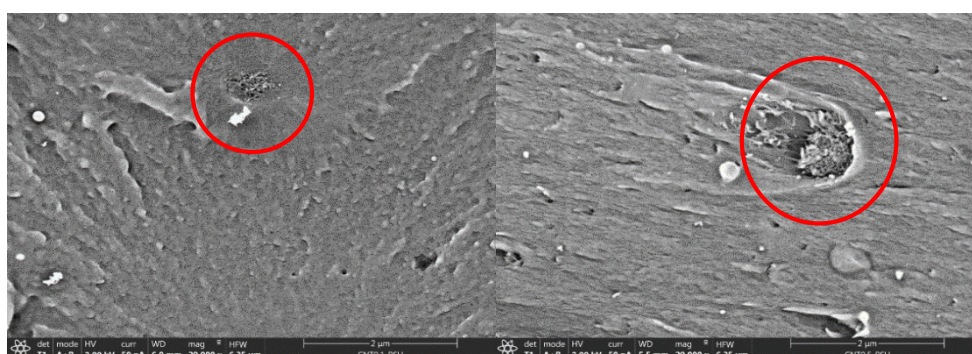


Figura 4.10 Formación de aglomerados en nanocompuestos con nanotubos funcionalizados

4.4.2 DSC

La calorimetría diferencial de barrido, nos proporciona numerosas variables térmicas, en nuestro caso nos ha interesado para obtener la temperatura de transición vítrea, T_g en $^{\circ}\text{C}$ y el calor específico, C_p en $\text{J/g}\cdot^{\circ}\text{C}$.

Para su determinación se han llevado a cabo barridos de calentamiento y enfriamiento una velocidad de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. La T_g será determinada para el segundo barrido térmico, para eliminar el historial térmico del nanocompuesto.

En la tabla 4.4 se muestran los barridos que se han hecho a cada composición.

Tabla 4.4 Barridos DSC

	Temperatura inicial ($^{\circ}\text{C}$)	Temperatura final ($^{\circ}\text{C}$)
1^{er} barrido	25	250
Enfriamiento	250	50
2^o barrido	25	300

Para obtener el valor de T_g hemos usado la herramienta del software del aparato empleado, mediante el cálculo con tangentes en el salto que se observa en las gráficas obtenidas, de las figuras 4.11 y 4.12, siguiendo el criterio del punto medio de la transición, es decir, en el punto medio de la altura en ese salto en la capacidad calorífica ($1/2 \Delta C_p$). Se han realizado dos gráficos por un lado los nanocompuestos con “NTCs” sin modificar y por otro lado los nanocompuestos con “NTCs” modificados para una mayor claridad.

Los datos obtenidos se muestran en la tabla 4.5, en ella se presenta la T_g en $^{\circ}\text{C}$ y el C_p en $\text{J/g}\cdot^{\circ}\text{C}$.

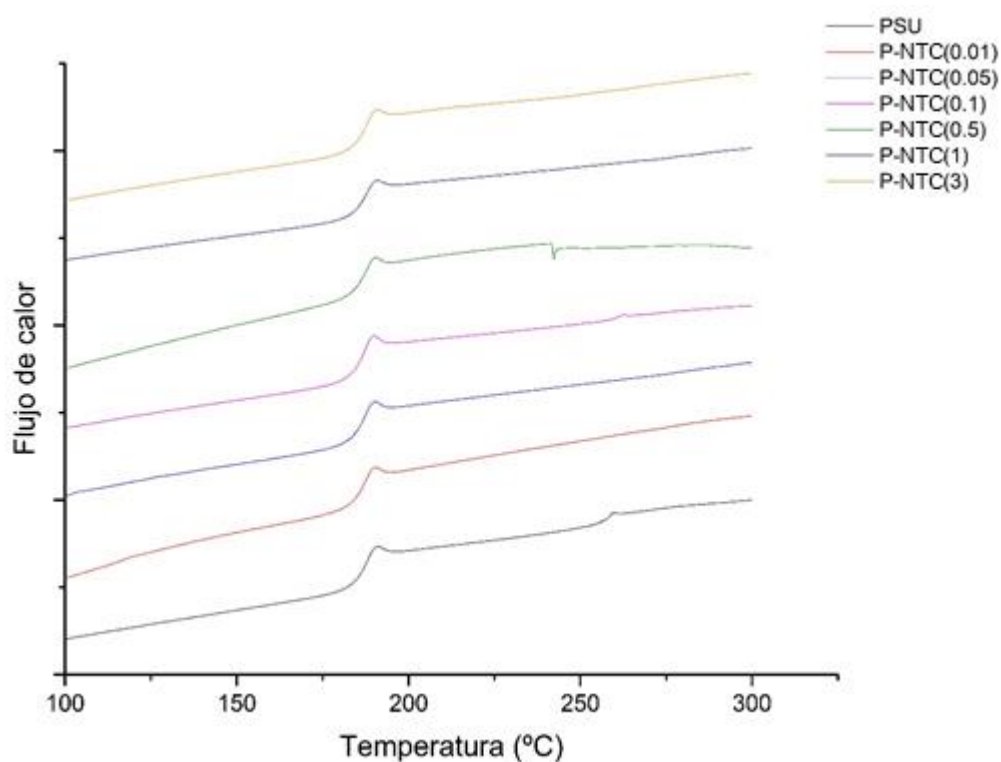


Figura 4.11 DSC de nanocompuestos con NTCs sin modificar y polisulfona

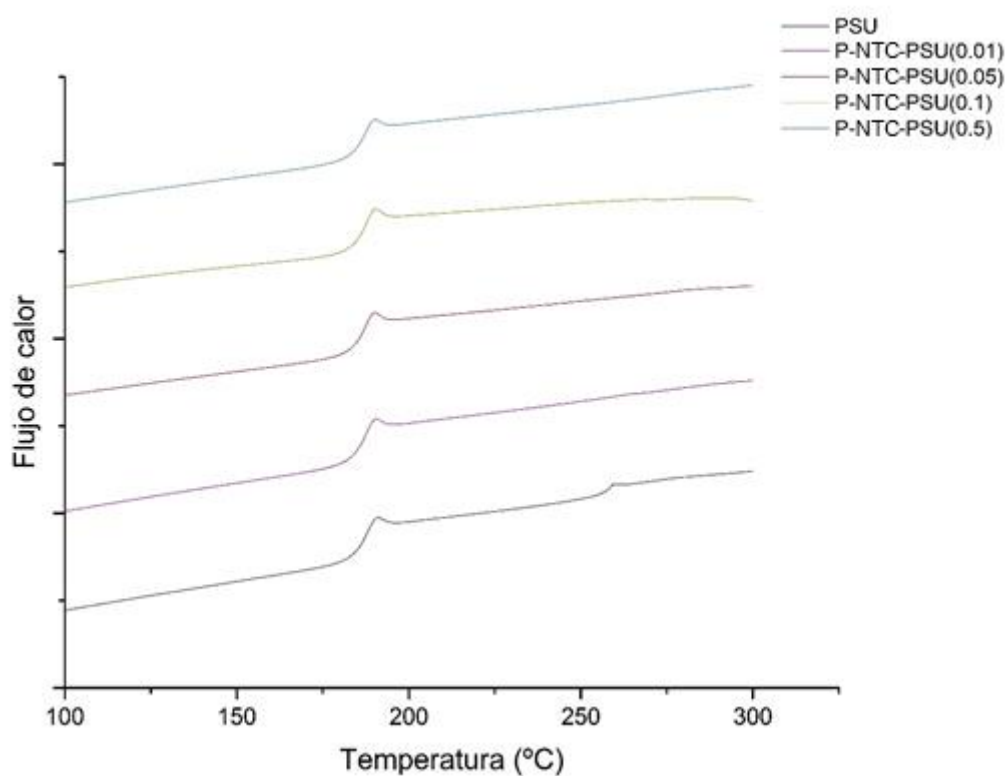


Figura 4.12 DSC de nanocompuestos con NTCs modificados y polisulfona

Tabla 4.5 Resultados obtenidos DSC

Muestra	Tg(°C)	Cp(J/g°C)
PSU	185.78	0.0037
P-CNT(0.01)	186.00	0.0038
P-CNT(0.05)	186.10	0.0038
P-CNT(0.1)	186.10	0.0039
P-CNT(0.5)	186.09	0.0040
P-CNT(1)	186.15	0.0037
P-CNT(3)	186.14	0.0040
P-CNT-PSU(0.01)	185.88	0.0036
P-CNT-PSU(0.05)	185.95	0.0037
P-CNT-PSU(0.1)	186.06	0.0039
P-CNT-PSU(0.5)	186.13	0.0040

Como podemos observar en la tabla 4.5 la Tg obtenida para “PSU” es de aproximadamente 186 ° C que concuerda con la temperatura de la “PSU” publicada en otros estudios así como fichas técnicas.

La variación de la Tg en los nanocompuestos nos puede indicar una idea de la interacción existente entre el nanorrefuerzo y las cadenas de “PSU”, donde estas pueden ver modificada su movilidad. Con los datos extraídos de los ensayos no podemos afirmar que la Tg se modifique al añadir “NTCs” ni que la modificación de los nanotubos con polisulfona afecte a esta, ya que la diferencia entre “PSU” y la máxima temperatura de transición vítrea máxima obtenida es de 0.4 °C. La ausencia de cambio en la Tg ha quedado patente en otros estudios [7]. La movilidad de las cadenas en “PSU” debe estar severamente restringida, haciendo que no se manifieste ningún comportamiento en la relajación de las cadenas de PSU anclada y no observándose un cambio en la Tg.

Lo mismo ocurre con el calor específico obtenido como se puede observar la diferencia máxima de 0.0003 J/g °C por lo que la adición de nanotubos no afecta a esta propiedad.

A continuación en la figura 4.13 se muestra un gráfico de la temperatura de transición vítrea respecto al porcentaje de nanotubos de carbono en cada nanocompuesto.

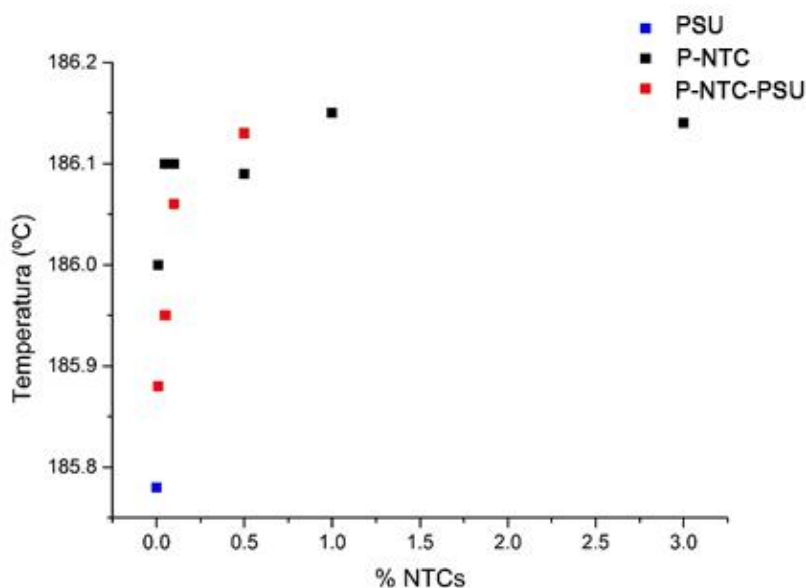


Figura 4.13 Gráfico Tg vs % NTCs

4.4.3 DMTA

Además de emplear DSC para obtener la temperatura de transición vítrea, mediante el ensayo DSC, los experimentos de DMTA además de proporcionarnos variables mecánicas que estudiaremos en otro capítulo, nos ofrece la posibilidad de obtener la Tg mediante la variable tangente de delta, obtenida en los gráficos de ensayo que se muestra en las figuras 4.14 y 4.15.

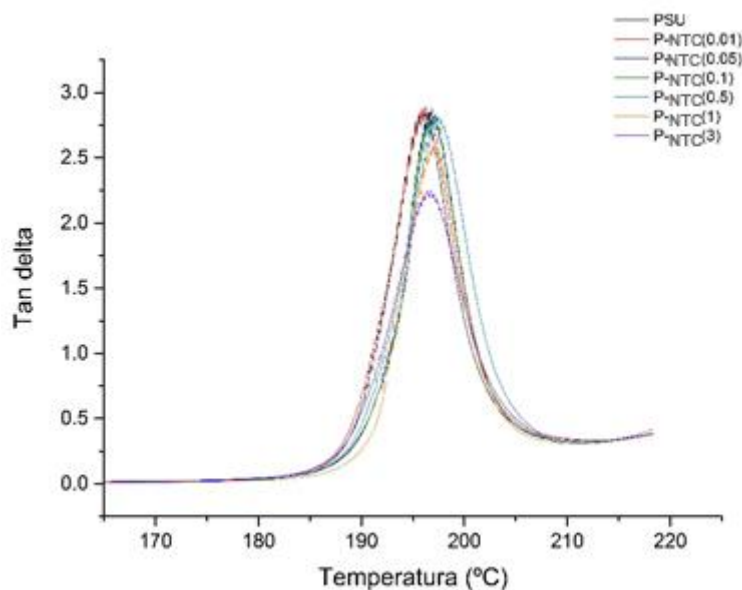


Figura 4.14 Curvas de la tangente de delta, polisulfona y nanocompuestos con nanotubos sin modificar

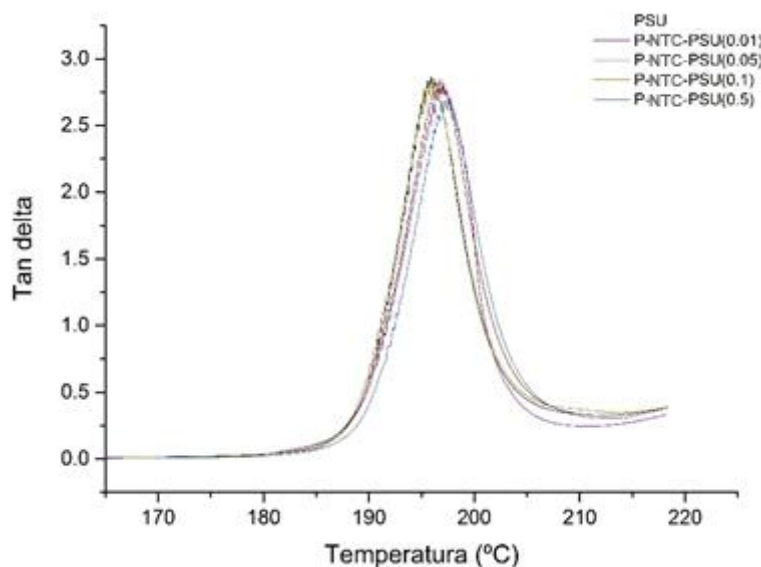


Figura 4.15 Curvas de la tangente de delta, polisulfona y nanocompuestos con nanotubos modificados

El dato de la temperatura de transición vítrea se sitúa en el máximo punto de las curvas de cada composición, quedan reflejados en la tabla 4.6.

Tabla 4.6 Temperatura de transición vítrea obtenida por DMTA

Muestra	Tg(°C)
PSU	196.0
P-CNT(0.01)	196.3
P-CNT(0.05)	196.9
P-CNT(0.1)	196.7
P-CNT(0.5)	197.4
P-CNT(1)	197.1
P-CNT(3)	196.7
P-CNT-PSU(0.01)	197.1
P-CNT-PSU(0.05)	196.7
P-CNT-PSU(0.1)	196.3
P-CNT-PSU(0.5)	197.5

Como podemos observar al igual que las temperaturas obtenidas por DSC la variación que hemos logrado no es significativa al agregar el refuerzo, ya que hay una diferencia de como mucho 1.5 °C, por lo que no podemos afirmar que al añadir refuerzo la

temperatura de transición vítrea se modifique. Corroboramos la afirmación hecha con los datos de DSC.

Por último se hace una comparación de las temperaturas de transición vítrea obtenidas por DSC y DMTA, mediante la diferencia de temperatura entre cada composición y la temperatura de la polisulfona en función de la carga de refuerzo tal como queda reflejado en la tabla 4.7 y en la figura 4.16.

Tabla 4.7 Diferencia de temperatura de transición vítrea respecto a la PSU en DSC y DMTA

DSC		DMTA	
% NTC	$\Delta T_g(^{\circ}\text{C})$	% NTC	$\Delta T_g(^{\circ}\text{C})$
P-NTC		P-NTC	
0	0.00	0.00	0.00
0.01	0.22	0.01	0.30
0.05	0.32	0.05	0.91
0.1	0.32	0.1	0.76
0.5	0.31	0.5	1.45
1	0.37	1.	1.12
3	0.36	3.	0.74
P-NTC-PSU		P-NTC-PSU	
0.01	0.10	0.01	1.12
0.05	0.17	0.05	0.77
0.1	0.28	0.1	0.30
0.5	0.35	0.5	1.55

Siendo ΔT_g :

$$\Delta T_g = T_{\%NTC} - T_{PSU}$$

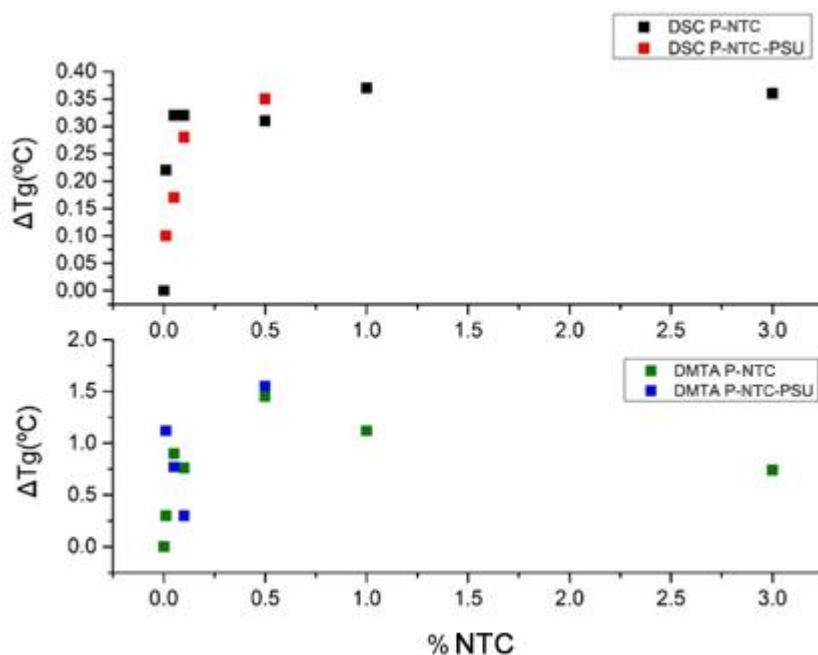


Figura 4.16 Gráfico Diferencia de temperatura de transición vítrea respecto a la PSU en DSC y DMTA

Estos resultados, sugieren que no se muestran variaciones significativas en las propiedades térmicas de los nanocompuestos. Las pequeñas variaciones observadas pueden deberse al propio error instrumental.

Si comparamos las técnicas empleadas, podemos ver como DMTA es más sensible a las relajaciones dinámicas de la cadena observando mayor diferencia de temperatura en los diferentes nanocompuestos. Sin embargo, no podemos concluir que la presencia de “NTC” afecte a las propiedades térmicas del material.

4.4.4 TGA

Mediante termogravimetría estudiamos la estabilidad de nuestros nanocompuestos frente al ascenso de temperatura, es decir, su degradabilidad. Se muestran las curvas obtenidas en los ensayos en las figuras 4.17 y 4.18, se ha graficado el porcentaje de peso frente a temperatura, para una mejor observación se han separado las gráficas en compuestos con “NTCs” sin modificar y compuestos con “NTCs” modificados.

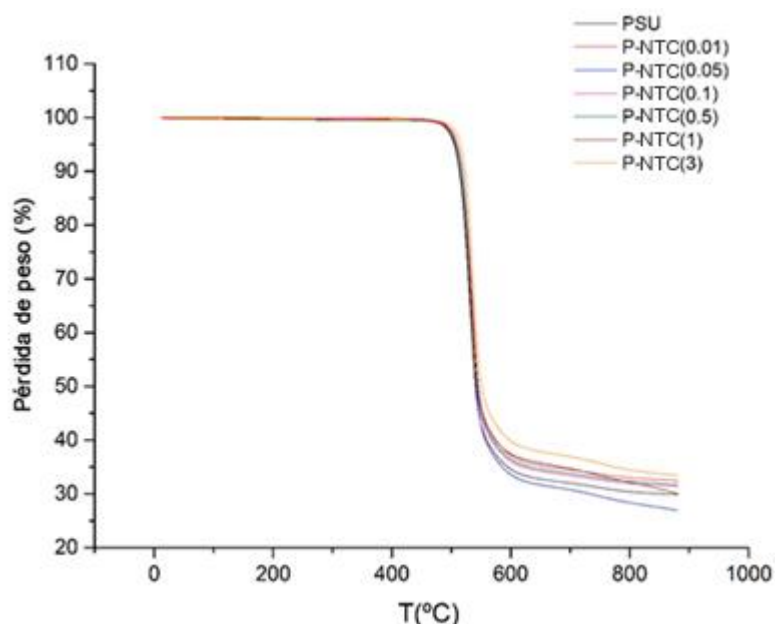


Figura 4.17 Termogramas de polisulfona y nanocompuestos con nanotubos sin modificar

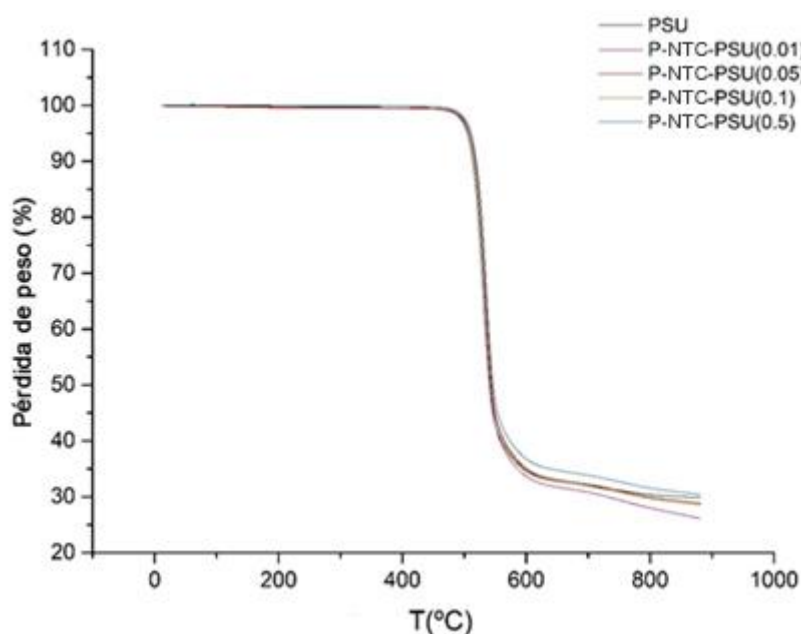


Figura 4.18 Termogramas de polisulfona y nanocompuestos con nanotubos modificados

Para obtener una idea de cuan estables son los nanocompuestos, si el empleo de nanorrefuerzo ha mejorado a la polisulfona y si la funcionalización de los nanotubos tiene efecto en las propiedades que confieren a la matriz frente a los nanotubos sin modificar se analiza la temperatura a la cual las composiciones pierden una cantidad exacta de peso. Estudiamos la estabilidad cuando las muestras han experimentado una pérdida de peso del 5%, y anotamos la temperatura en la cual se da esta pérdida de peso.

Como podemos observar la degradación de la polisulfona tanto de los nanocompuesto empieza a producirse en 470 °C aproximadamente, sufren una pérdida de peso brusca del 60-70 % hasta los 600 °C aproximadamente.

A continuación en la tabla 4.8 se muestran los datos para estudiar la estabilidad cuando se ha perdido el 5 % en peso.

Tabla 4.8 Temperatura cuando se ha perdido el 5% del peso de la muestra

Muestra	T_{5%} (°C)
PSU	504.97
P-NTC(0.01)	507.54
P-NTC(0.05)	506.88
P-NTC(0.1)	506.32
P-NTC(0.5)	506.25
P-NTC(1)	510.33
P-NTC(3)	515.48
P-NTC-PSU(0.01)	507.88
P-NTC-PSU(0.05)	509.17
P-NTC-PSU(0.1)	508.40
P-NTC-PSU(0.5)	510.98

La temperatura a la que se ha degradado la muestra un 5 %, aumenta respecto a la polisulfona, siendo el mayor incremento de 10.5 °C con la mayor carga de nanorrefuerzo (3%). Además observamos que a igual porcentaje de carga se observa un aumento de esta temperatura en los nanocompuestos con nanotubos funcionalizados.

Un aumento de esta temperatura significa que la adición de nanorrefuerzo ha mejorado la estabilidad del material con la temperatura, aunque en este caso no se ha obtenido una gran diferencia, se obtiene un aumento del 2% de la temperatura a la que se produce la pérdida del 5 % en peso si hablamos del nanocompuesto con mayor carga de refuerzo.

$$\Delta T(\%) = \frac{T_{NTC(3\%)} - T_{PSU}}{T_{PSU}} \cdot 100 = \frac{515.48 - 504.97}{504.97} \cdot 100 = 2\%$$

Además las curvas son semejantes no dándose otros procesos de degradación, dando a entender que la adición y funcionalización de nanotubos a la polisulfona no tiene un efecto significativo.

4.4.5 Reología

Como ya puntualizamos en el capítulo 2 los ensayos reológicos nos permiten obtener datos sobre viscosidad compleja, módulo de almacenamiento y como de disperso se encuentra el nanorrefuerzo en la matriz. Un aumento en la viscosidad y en el módulo de almacenamiento cuando se aumenta la carga de nanorrefuerzo es indicativo de que el nanorrefuerzo se encuentra bien disperso en la matriz. Se ha observado un aumento progresivo al porcentaje de carga, sin embargo es más significativo en bajas frecuencias de cizallamiento.

Se han obtenido gráficos para estas variables que se reflejan en las figuras 4.19 y 4.20. Para una vista más clara se han separado en nanocompuestos con nanotubos funcionalizados y sin funcionalizar.

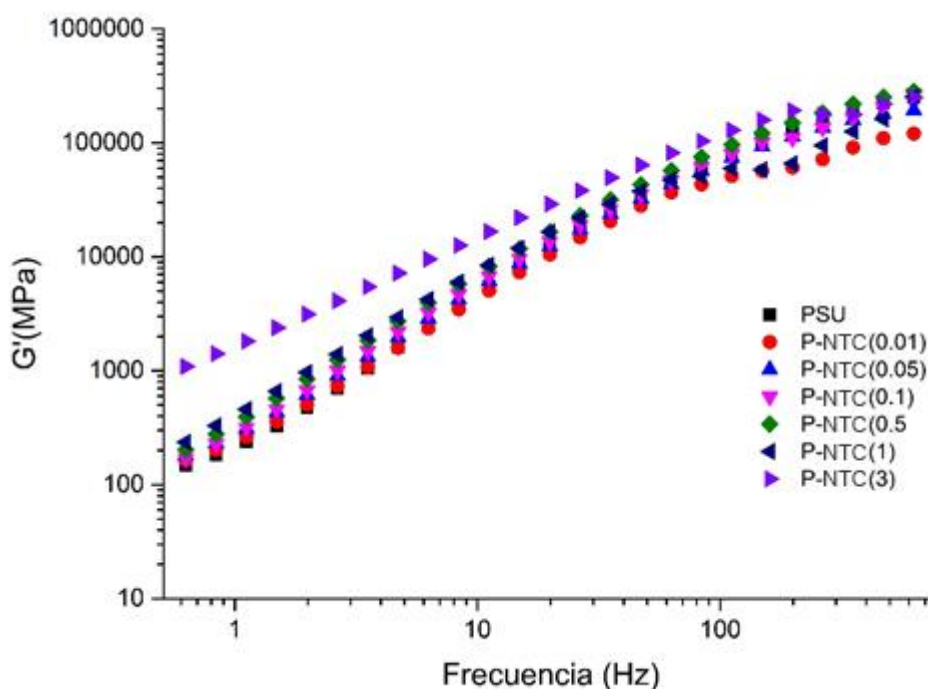


Figura 4.19 Módulo de almacenamiento para polisulfona y nanocompuestos con NTCs sin modificar

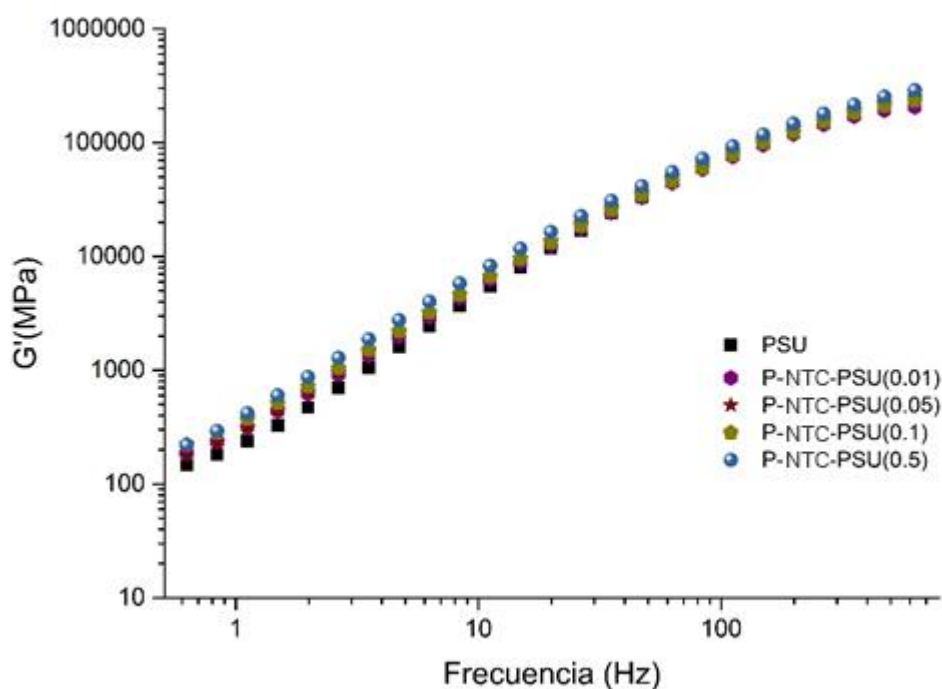


Figura 4.20 Módulo de almacenamiento para polisulfona y nanocompuestos con NTCs modificados

Como podemos observar en el módulo de almacenamiento, G' , sufre un aumento progresivo con el aumento de carga de nanorrefuerzo, esto también ocurre con los nanorrefuerzos modificados.

Además si atendemos a la tabla de datos obtenida, (se adjunta un fragmento por ser muy extensa) se verifica lo siguiente:

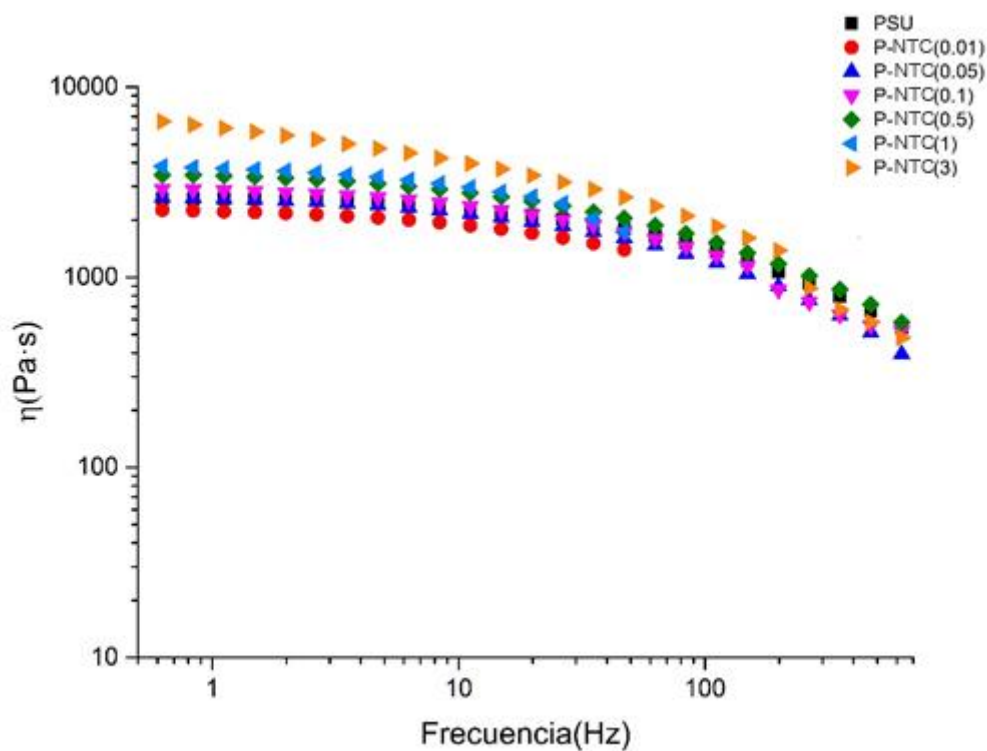
1. Como ya dijimos el módulo de almacenamiento aumento con la carga de nanorrefuerzo en el nanocompuesto. Ver tabla 4.9.
2. El módulo de los nanocompuestos, en general, para la misma carga de nanorrefuerzo es mayor en los nanocompuestos con nanotubos modificados. Ver tabla 4.9.

Nota: Se añade en la tabla los datos en un punto, en este caso a una frecuencia angular de 2.65 rad/s, debido a la extensión de los datos, aunque los hechos expuestos se cumplen para todos los puntos en frecuencias bajas.

Tabla 4.9 Módulo de almacenamiento para velocidad angular, $\omega = 2.65 \text{ rad/s}$

Frecuencia angular(rad/s)	2.65
Composición	G' (Pa)
PSU	700.6
P-NTC(0.01)	734.9
P-NTC(0.05)	902.7
P-NTC(0.1)	1002
P-NTC(0.5)	1252
P-NTC(1)	1395
P-NTC(3)	4119
P-NTC-PSU(0.01)	913.7
P-NTC-PSU(0.05)	959.3
P-NTC-PSU(0.1)	1041
P-NTC-PSU(0.5)	1287

Además del módulo de almacenamiento, se han obtenido los datos y gráficos de la viscosidad compleja, que pueden observarse en las figuras 4.21 y 4.22.


Figura 4.21 Viscosidad compleja para polisulfona y nanocompuestos con NTCs sin modificar

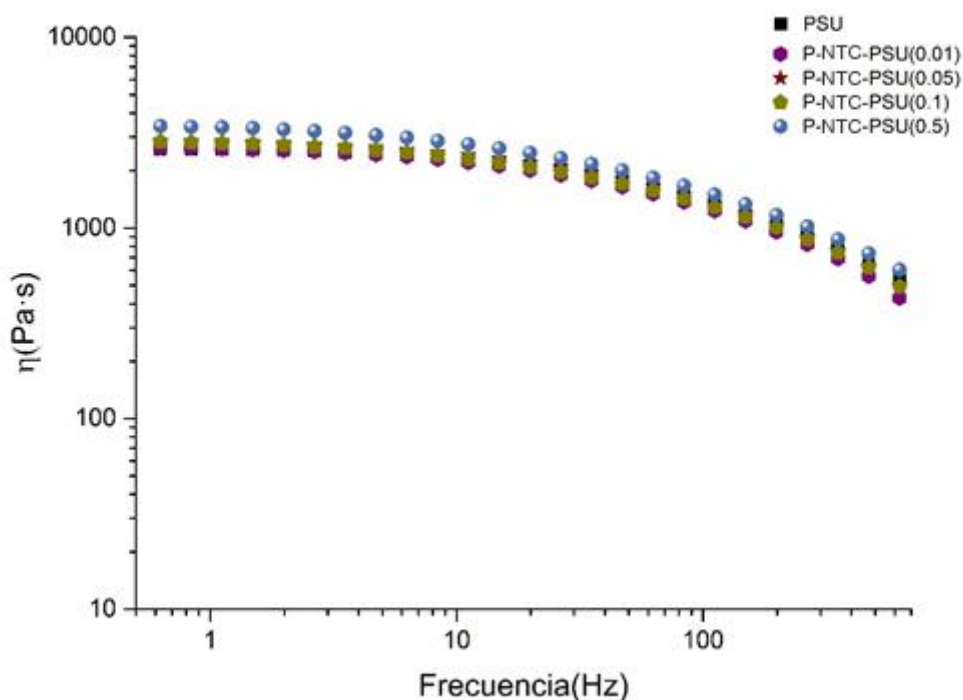


Figura 4.22 Viscosidad compleja para polisulfona y nanocompuestos con NTCs modificados

Con la viscosidad ocurre algo similar, salvo que los valores de viscosidad no son mayores hasta alcanzar una carga de 0.1% de nanorrefuerzo. A partir de 0.1% la viscosidad experimenta un aumento.

Además si atendemos a la tabla de datos obtenida, (se adjunta un fragmento por ser muy extensa) se verifica lo siguiente:

1. En general la viscosidad compleja sufre aumento con la carga de nanorrefuerzo en el nanocompuesto. *Ver tabla 4.10.*
2. la viscosidad compleja de los nanocompuestos, en general, para la misma carga de nanorrefuerzo es mayor en los nanocompuestos con nanotubos modificados. *Ver tabla 4.10.*

Tabla 4.10 Viscosidad compleja para velocidad angular, $\omega = 2.65$ rad/s

Frecuencia angular(rad/s)	2.65
Composición	η(Pa.s)
PSU	2523
P-NTC(0.01)	2141
P-NTC(0.05)	2489
P-NTC(0.1)	2747
P-NTC(0.5)	3272
P-NTC(1)	3549
P-NTC(3)	5296
P-NTC-PSU(0.01)	2516
P-NTC-PSU(0.05)	2737
P-NTC-PSU(0.1)	2672
P-NTC-PSU(0.5)	3228

Si comparamos los datos obtenidos con otros trabajos de similar desarrollo al nuestro, comprobamos que los datos crecientes de módulo de almacenamiento y decreciente de viscosidad tienen la misma tendencia [15], [41], el aumento de módulo de almacenamiento indica percolación reológica, formando los nanotubos una red pseudo-sólida con fuertes interacciones entre polímero y partículas. Este hecho indica que los “NTCs” están dispersos en la matriz y además que se produce una correcta interfase, influyendo estos en las propiedades de la matriz para mejor.

Capítulo 5:

PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS NANOCOMPUESTOS

En esta sección se presentarán y analizarán los datos y gráficos obtenidos relativos a las propiedades mecánicas de nuestros materiales. Se han empleado dos de las técnicas mencionadas y explicadas en el capítulo 2, DMTA y ensayo de tracción.

5.1 DMTA

Como ya vimos en el capítulo 2, el DMTA nos proporciona variables interesantes como la temperatura de transición vítrea, empleada para la caracterización térmica de los compuestos en el capítulo 4, pero también nos proporcionan curvas y datos de variables como son el módulo de almacenamiento G' entre otras variables, para el análisis de las propiedades mecánicas.

Para estudiar dichas variables, los ensayos se realizaron a una frecuencia de 1 Hz, empleando una rampa de temperaturas de 2 °C/min hasta alcanzar 220 °C.

Los gráficos obtenidos se muestran en las figuras 5.1 y 5.2, se representan separados los nanocompuestos con refuerzo funcionalizados y sin funcionalizar para una mejor observación, siempre con la representación de la polisulfona pura para comparar los resultados.

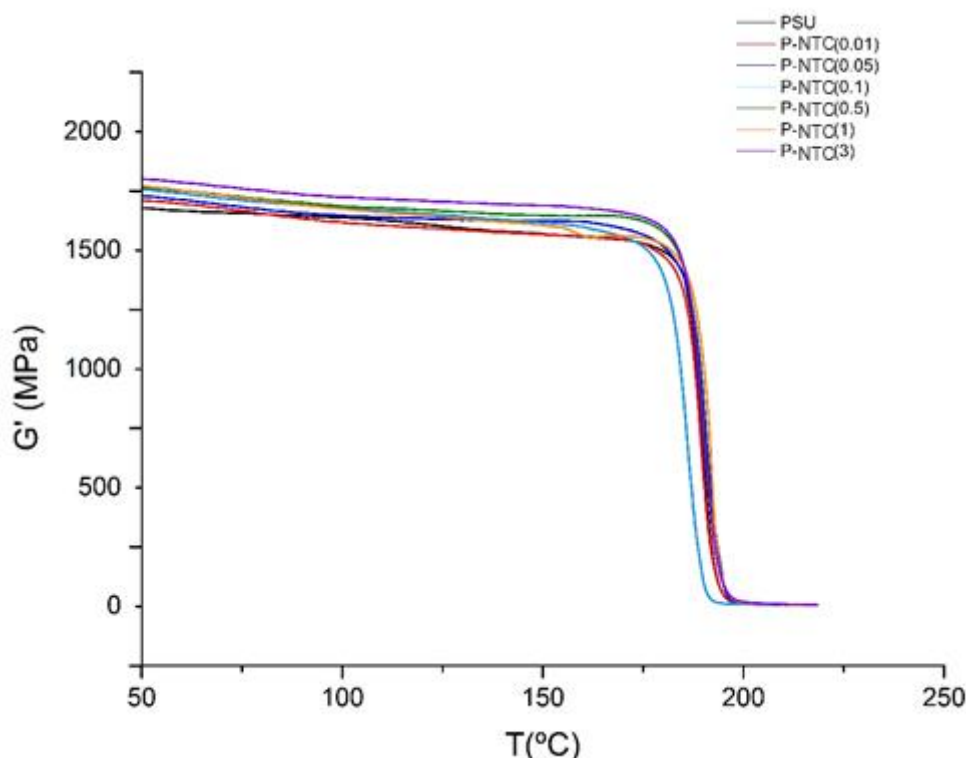


Figura 5.1 DMTA, módulo elástico de nanocompuestos con nanotubos no modificados

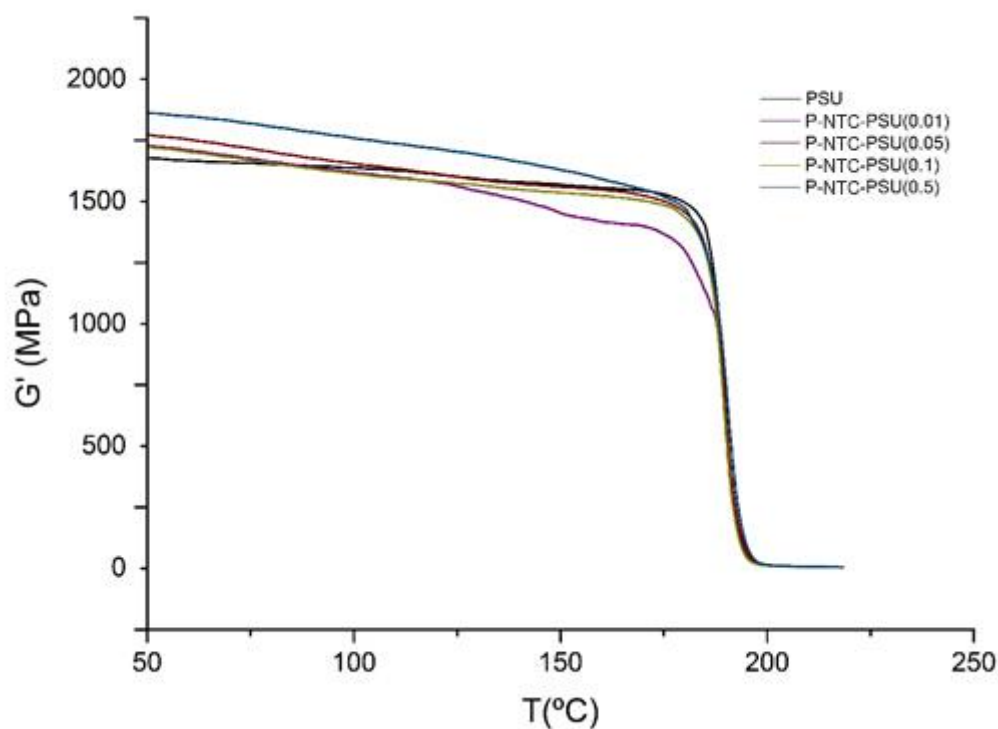


Figura 5.2 DMTA, módulo elástico de nanocompuestos con nanotubos modificados

En general, hemos obtenido unos resultados satisfactorios, viendo que los nanocompuestos experimentan un aumento en el módulo de almacenamiento, G' que se observa como un desplazamiento vertical en las gráficas hacia arriba. Además observamos que los materiales con refuerzo funcionalizado tienen un mayor valor de G' , se podrá ver con claridad en los datos extraídos.

Si nos fijamos detenidamente en los gráficos, podemos observar como el módulo de almacenamiento sufre una caída moderada del módulo con la temperatura, hasta llegar aproximadamente al intervalo 180-190 °C, donde se encuentra el valor de temperatura de transición vítrea, el módulo experimente una brusca caída en su valor.

Para tener una visión más detallada de como el módulo de almacenamiento aumento con la carga y la diferencia de tener o no nanotubos modificados, se han extraído los datos del módulo a una temperatura de 50 °C para comparar, los datos quedan reflejados en la tabla 5.1 y en la figura 5.3

Tabla 5.1 Datos de módulo de almacenamiento, DMTA a 50 °C.

Muestra	G'(Gpa)
PSU	1.68
P-NTC(0.01)	1.71
P-NTC(0.05)	1.73
P-NTC(0.1)	1.76
P-NTC(0.5)	1.76
P-NTC(1)	1.77
P-NTC(3)	1.80
P-NTC-PSU(0.01)	1.73
P-NTC-PSU(0.05)	1.77
P-NTC-PSU(0.1)	1.72
P-NTC-PSU(0.5)	1.86

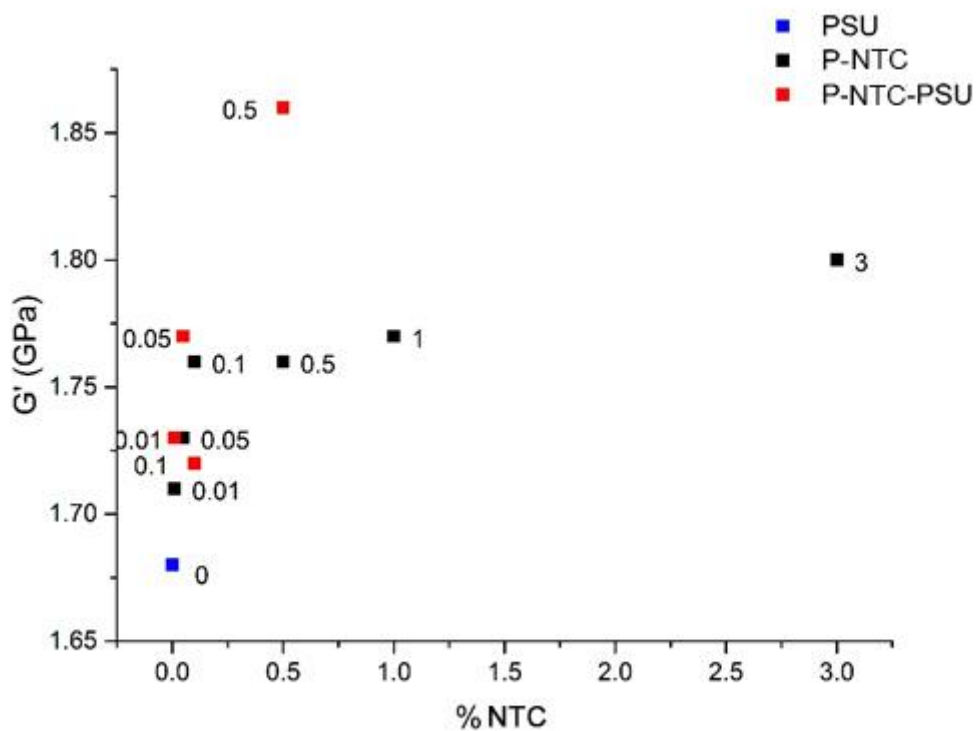


Figura 5.3 DMTA, módulo frente % NTC

Se aprecia el aumento del valor del módulo, en los nanocompuestos con nanotubos sin modificar, el aumento entre la cantidad de carga mayor y la polisulfona pura es de 0.12 GPa, es decir, un 7 % más.

Además si comparamos los nanocompuestos con nanotubos modificados, entre el nanocompuesto con una carga de 0.5, la diferencia con respecto a la polisulfona es de 0.18 GPa, un 10.7 % más.

Por último podemos afirmar que la modificación mejora el módulo de almacenamiento si contrastamos nanocompuestos con misma carga de refuerzo pero con nanotubos modificados y sin modificar, podemos corroborar que la modificación mejora el módulo respecto a los nanotubos sin modificar. Por ejemplo si comparamos los compuestos con un porcentaje de 0.5 vemos que hay una diferencia de 0.1 GPa.

5.2 Ensayo de tracción

Como análisis final para las propiedades mecánicas se realizó el ensayo de tracción para las composiciones del proyecto, con el objetivo de obtener el módulo elástico, la tensión a fluencia y la elongación total de las probetas.

Para tener unos valores más exactos y precisos, se realizó el ensayo a 5 probetas de cada composición aplicando estadística con las medidas para obtener valores medios, gracias a esto evitamos en cierta medida errores debido a diferentes causas como defectos en el proceso de fabricación, ligeras variaciones en la colocación de la probeta en las mordazas para el ensayo etc.

A continuación, en las figuras 5.4 y 5.5 se muestran las gráficas obtenidas de los ensayos y los valores obtenidos tras realizar las mediciones y cálculos necesarios.

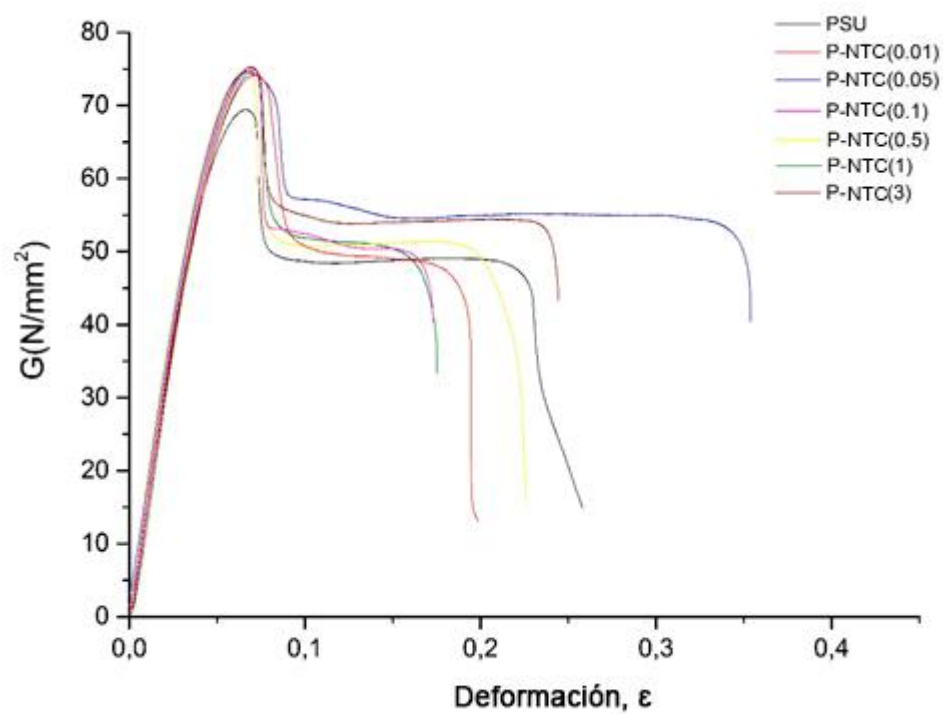


Figura 5.4 Ensayo de tracción para nanocompuestos con nanotubos de carbono sin modificar y polisulfona

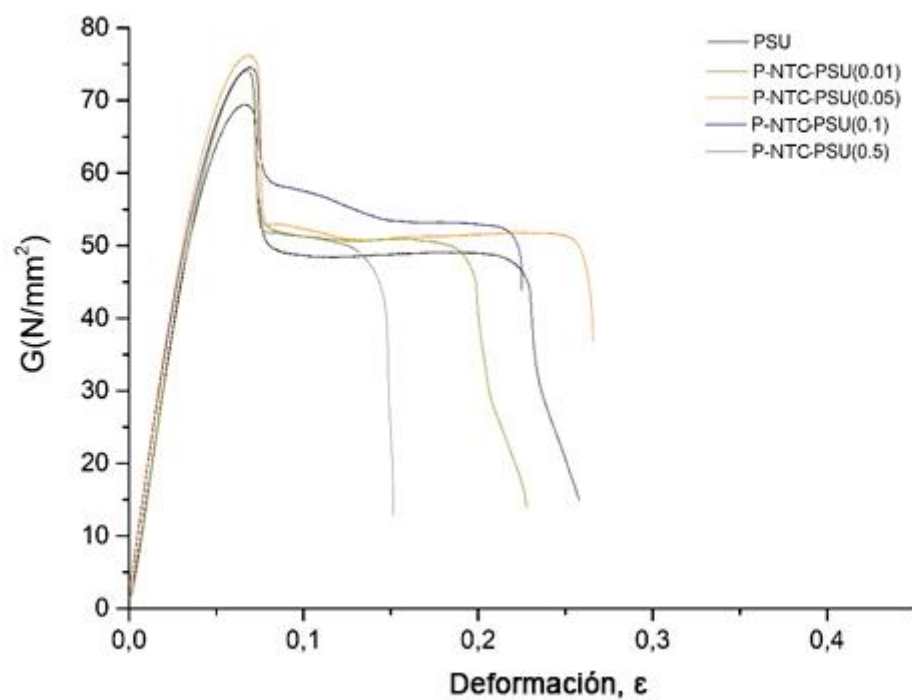


Figura 5.5 Ensayo de tracción para nanocompuestos con nanotubos de carbono modificados y polisulfona

En las gráficas se muestra una probeta de cada composición, para obtener el módulo elástico necesitamos obtener la pendiente de la parte lineal de la gráfica (zona elástica), para obtenerlo hemos recurrido a la herramienta de ajuste lineal del software empleado en el proyecto para graficar y ordenar datos, OriginPro.

En la tabla 5.2 quedan presentes los datos que estábamos interesados, módulo elástico, tensión de fluencia y longitud que se ha deformado las probetas.

Tabla 5.2 Datos obtenidos en el ensayo de tracción

Muestra	Módulo elástico (GPa)	Tensión a fluencia (MPa)	Longitud deformada (mm)
PSU	1.60±0.03	71.5±2.3	2.56±0.12
P-NTC(0.01)	1.65±0.03	73.6±2.4	1.77±0.06
P-NTC(0.05)	1.67±0.05	74.7±0.5	1.88±0.07
P-NTC(0.1)	1.65±0.04	74.7±0.4	1.88±0.06
P-NTC(0.5)	1.67±0.04	73.7±1.5	2.21±0.05
P-NTC(1)	1.67±0.05	74.3±0.7	1.77±0.03
P-NTC(3)	1.70±0.04	75.1±1.5	2.33±0.04
P-NTC-PSU(0.01)	1.65±0.04	75.1±0.5	1.99±0.10
P-NTC-PSU(0.05)	1.67±0.04	75.1±1.5	1.88±0.06
P-NTC-PSU(0.1)	1.64±0.03	74.9±1.1	1.67±0.04
P-NTC-PSU(0.5)	1.65±0.02	75.0±0.9	1.99±0.07

Los datos obtenidos en el ensayo de tracción nos muestran que el aumento del módulo al adicionar la carga no es muy significativo, siendo la mayor diferencia cuando la carga de nanotubos es del 3%, de 100 MPa, que se traduce en un 6 % de incremento.

La longitud final producida en las probetas se calcula a partir de la deformación obtenida en las curvas de tensión-deformación con la ecuación de deformación verdadera.

$$\varepsilon = \ln \frac{L_f}{L_o}$$

Teniendo como dato L_o y ε , obtenemos la longitud deformada en el ensayo.

$$\text{Longitud deformada} = L_f - L_o$$

La adición de NTCs se ha traducido en una mejora de las propiedades mecánicas de los nanocompuestos pero este incremento en algunas composiciones no sigue una tendencia clara.

Además no hay diferencias entre los nanocompuestos con carga modificada y sin modificar como podemos observar.

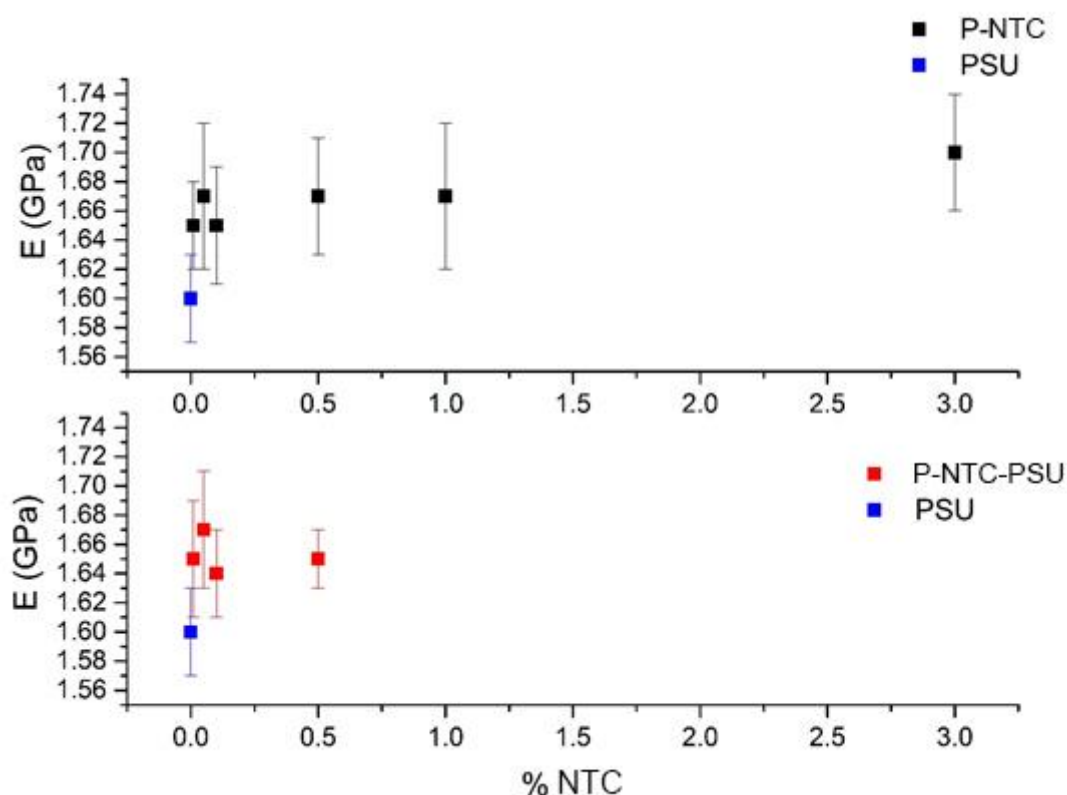


Figura 5.6 Módulo elástico frente a porcentaje de NTCs

Seguidamente se muestra el gráfico, en la figura 5.6, donde se representa el módulo en función del porcentaje de carga de refuerzo.

En referencia a la tensión de fluencia, se observa un aumento para nanocompuestos con NTCs sin modificar con el aumento de la carga, sin embargo para nanocompuestos con nanotubos modificados se muestra un aumento a bajas cargas de refuerzo pero a altos porcentajes de carga como se observa en microscopia, los nanotubos forman agregados, lo que se traduce en un empeoramiento de propiedades mecánicas.

El aumento producido en el módulo es de un 7% en nanocompuestos con un 3 % de nanotubos de carbono respecto a la polisulfona pura.

Por último en la figura 5.7 queda representado en un gráfico los cocientes de tensión a fluencia de nuestros nanocompuestos y de la polisulfona y los cocientes de elongación de los nanocompuestos y la polisulfona pura.

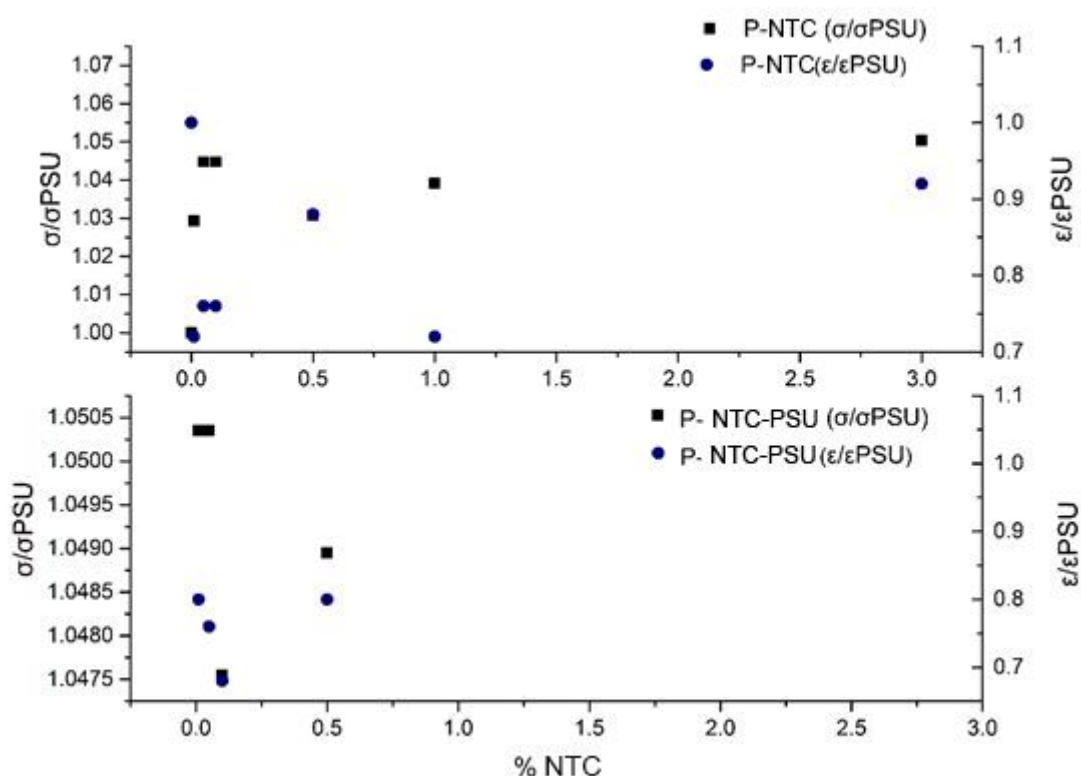


Figura 5.7 Cocientes tensión a fluencia y elongación respecto PSU frente al porcentaje de NTC

Se observa una mejora en propiedades como el módulo elástico o en el valor de la tensión a fluencia, sin embargo los valores de elongación se ven empeorados al adicionar cargas de nanotubos de carbono, esto puede deberse a la aparición de aglomerados vistos en microscopia que disminuye la tenacidad de los nanocompuestos haciendo que estas se deformen menos es decir reduciendo su elongación en el ensayo de tracción.

Además estas formaciones de aglomerados de nanotubos, hace que las propiedades mecánicas sean peor de lo supuesto y no sigan la tendencia creciente esperada.

Capítulo 6:

PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE LOS NANOCOMPUESTOS

En este apartado se estudiará la conductividad volumétrica de nuestro nanocompuesto, a partir de la obtención de la resistividad, midiendo como ya explicamos en el capítulo 2 la resistencia de la polisulfona y de nuestros nanocompuestos.

Atendiendo al hecho de buscar un aumento de la conductividad de los materiales al añadir diferentes porcentajes de nanotubos es necesario introducir el término de umbral de percolación (*“percolation threshold”*), este término se produce cuando a un determinado porcentaje crítico de carga de nanorrefuerzo se forman redes o caminos de conducción, la conductividad experimenta un aumento drástico demostrando la formación de la red de partículas en la matriz. [1], [15], [41].

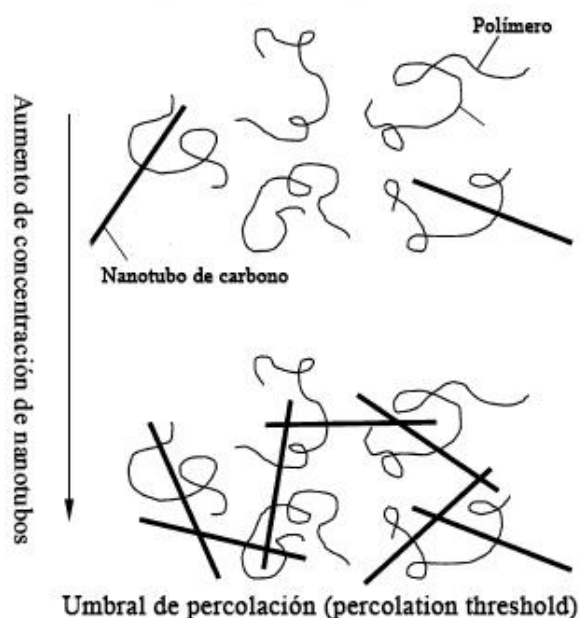


Figura 6.1 Ilustración del umbral de percolación, creación de un camino conductor

Seguidamente se muestra en la figura 6.2 la gráfica de la conductividad de la polisulfona y los nanocompuestos fabricados frente al porcentaje de nanorrefuerzo.

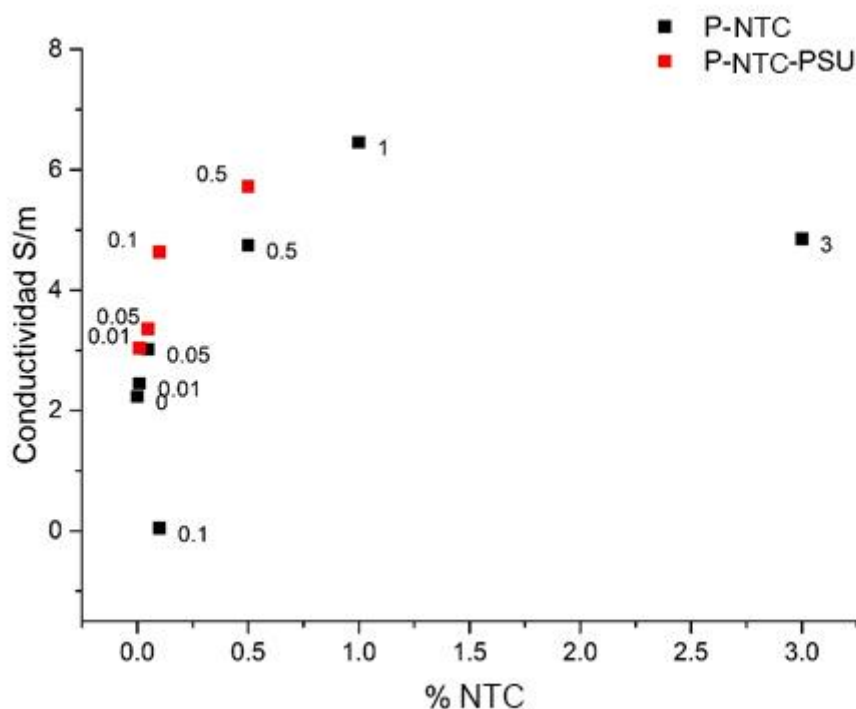


Figura 6.2 Gráfico de los valores de conductividad

Si observamos detenidamente el gráfico apreciamos una tendencia creciente de la conductividad a medida que crece la concentración de refuerzo.

Si hablamos de los nanocompuestos con nanotubos sin modificar, podemos apreciar una zona en la que el valor de la conductividad no varía mucho, hasta que en el porcentaje de 0.5 experimenta un salto brusco, esto podría indicar que se ha llegado al umbral de percolación donde se generan las redes conductoras.

Este hecho se observa también en los compuestos con nanotubos modificados, observamos que en 0.01 y en 0.05 % la conductividad es similar, hasta llegar a un porcentaje de 0.1 donde experimenta un salto en los valores.

Asimismo puede apreciarse que los nanocompuestos con los nanotubos funcionalizados, para la misma cantidad de refuerzo, tienen mayor conductividad, esto es debido a una mejor dispersión de los “NTCs” inducida por la presencia de las cadenas de “PSU” ancladas a la superficie de los “NTCs”.

Para calcular la conductividad, fórmula 1, primero se obtuvo la resistividad de las muestras, empleando fórmula 2:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (1)$$

Donde σ es la conductividad y ρ es la resistividad.

Para calcular la resistividad, ρ , se ha empleado la siguiente fórmula:

$$\rho = R \cdot \frac{S}{l} \quad (2)$$

Donde R es la resistencia aportada por el instrumental utilizado, S el área de nuestras probetas para el ensayo (3), en nuestro caso, discos de 7 mm de diámetro y l el espesor de las probetas que es 0.45 mm.

$$S = \pi \cdot \frac{D^2}{4} = \pi \cdot \frac{0.007^2}{4} = 3.85E - 05 \text{ m} \quad (3)$$

Dando lugar a los siguientes resultados que se indican en la tabla 6.1.

Tabla 6.1 Datos obtenidos de conductividad de los nanocompuestos.

Conductividad, σ (S/m)	%NTCs
No modificados	
2.23	0
2.45	0.01
3.02	0.05
0.04	0.1
4.74	0.5
6.45	1
4.85	3
Modificados	
3.03	0.01
3.36	0.05
4.63	0.1
5.73	0.5

Capítulo 7:

CONCLUSIONES

Para finalizar el contenido del proyecto, se hará una serie de conclusiones que servirá también para afianzar los resultados y conocimientos adquiridos en esta investigación.

1. La funcionalización llevada a cabo de nanotubos de carbono fue satisfactoria gracias a las pruebas de caracterización realizadas donde pudimos observar como variaban ciertos aspectos de los nanotubos.
2. Con este proceso de funcionalización queda patente que es una manera efectiva de modificar la superficie de los nanotubos de carbono influyendo de manera importante en diversas propiedades; mecánicas, eléctricas entre otras.
3. En los nanocompuestos con nanotubos no modificados puede observarse una buena dispersión de nanotubos en la matriz, manifestando una mejoría en las propiedades de partida, sin embargo en porcentajes relativamente altos empiezan a formarse aglomeraciones de nanotubos, hecho poco deseable para obtener mejoras en la matriz.
4. Si analizamos las propiedades térmicas de los nanocompuestos tanto cuando el refuerzo que contienen está funcionalizado o no, a la vista de los resultados obtenidos tanto en DSC como en DMTA, podemos afirmar que la inclusión de nanotubos de carbono no presenta cambios significativos en las propiedades térmicas.
5. Asimismo, sí que se puede observar una mejora en la estabilidad térmica del nanocompuesto si lo comparamos con la polisulfona pura y una mayor estabilidad en los nanocompuestos con refuerzo modificado respecto a los nanocompuestos con los nanotubos de partida. Esto puede verse con los ensayos de TGA.
6. Tras las pruebas reológicas de los nanocompuestos, se ha observado una mejora en el módulo de almacenamiento los nanocompuestos y un aumento de la viscosidad al aumentar la carga de nanotubos. Si comparamos los valores de nanocompuestos con nanotubos comerciales y con nanotubos modificados podemos afirmar que los nanotubos modificados aumentan el módulo de almacenamiento y la viscosidad respecto a los nanotubos comerciales, este aspecto es debido al hecho principal del empleo de esta técnica ver si la dispersión de “NTCs” es correcta, dado que el módulo de almacenamiento G' aumento indica la creación de una red que indica la buena dispersión del refuerzo en la matriz.

7. En cuanto a propiedades mecánicas, en DMTA sí que se ha obtenido una mejora del módulo elástico en los nanocompuestos frente a la polisulfona y si comparamos nanocompuestos con nanotubos funcionalizados frente a nanotubos sin funcionalizar, también se puede ver que el módulo es mayor en los primeros para misma carga de refuerzo.
8. En los ensayos de tracción uniaxial se manifiesta una mejora de un 10% en el módulo elástico, sin embargo en algunas composiciones no se observa una tendencia lógica.
9. En el ensayo de tracción uniaxial, la elongación sufrida por las probetas disminuye al introducir nanotubos de carbono en la matriz. Sin embargo la tensión a fluencia experimenta una ligera subida en su valor.
10. Los datos extraídos del estudio de conductividad confirman un aumento en la conductividad de las probetas al introducir el refuerzo respecto a la polisulfona pura. Este incremento en la conductividad es muy ligero hasta llegar al 0.5 % de refuerzo aproximadamente donde los valores de conductividad sufren un salto brusco, indicando el nivel del umbral de percolación.
11. Los nanocompuestos con nanotubos modificados tienen mayor conductividad que los nanocompuestos con nanotubos puros, y además el salto en la conductividad puede verse un poco antes alrededor del 0.1 %.
12. Tras analizar todos los resultados obtenidos se puede afirmar que se ha mejorado la interfase refuerzo-matriz mejorando algunas características de la matriz de polisulfona al añadir como refuerzo nanotubos de carbono. Asimismo podemos asegurar que la modificación de nanotubos con polisulfona presenta también una mejora respecto a los nanotubos sin modificar.
13. La adición de “NTCs”, ha producido una mejora en algunas propiedades de los nanocompuestos, lo que hace factible el empleo de estos nanocompuestos en otras aplicaciones, que requieran mejores propiedades mecánicas y al mismo tiempo se requiera que presenten determinada conductividad, por ejemplo en supercondensadores [51], en actuadores [52], en aplicaciones de ingeniería aeroespacial y naval así como en otras áreas.

Apéndice I:

PRESUPUESTO DEL PROYECTO

Descripción	Cantidad	Precio unitario (€/ud)	Precio total (€)
Polisulfona Sigma-Aldrich granulada 200 g	1	200	200
Polisulfona Basf-Ultrason S 2010 NAT granulada 200 g	1	200	200
Nanotubos de pared múltiple Graphistrength, 1 g	2	50	100
Dimetilformalmida (DMF) Sigma-Aldrich, 1000 ml	100	135.5	13.55
N-metilpyrrolidona (NMP) Sigma-Aldrich, 1000 ml	50	122.5	6.125
Metanol (CH ₃ OH) Sigma-Aldrich, 1000 ml	50	27	1.35
Cloroformo (CHCl ₃) Sigma-Aldrich, 1000 ml	50	23	1.1
Agua destilada (H ₂ O) Sigma-Aldrich, 1000 ml	50	65	3.25
Isobutanol (C ₄ H ₁₀ O) Sigma-Aldrich, 1000 ml	5	30	0.15
Diclorometano anhídrido Sigma-Aldrich, 1000 ml	400	108.5	43.4
Azida de sodio Sigma-Aldrich, 5000 mg	800	11.8	1.9
Vial de cristal	30	0.3	9
Crisol de aluminio estándar para DSC, 100 ud	12	1	12
Sesiones FESEM, 2h	5	60	300
Sesión espectroscopía RAMAN, 1h	3	40	120
Sesión FT-IR, 1h	3	40	120
Sesión TGA, 1 h	20	30	600
Sesión DMTA, 1h	34	25	850
Sesión DSC, 1h	10	35	350
Sesión ensayo de tracción, 1h	12	15	180
Sesión conductividad, 1h	6	7	42
Pintura de plata conductora, RS 186-3600, 20g	2	88.19	8.82
		Total (IVA no incluido)	2499
		IVA (21%)	664
		Total Materiales	3163.00
Otros costes			
Licencia OriginPro PC	1	760	760
Licencia Microsoft project	1	800	800
Tiempo empleado por tutor, 1 hora	240	20	4800
Tiempo empleado autor, 1 hora	640	6	3840
		Total horas y licencias	10200
		Total Proyecto	13363.00

BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. Mohammad and K. I. Winey, "Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes," *Macromolecules*, vol. 39, no. 16, pp. 5194–5205, 2006.
- [2] M. F. L. De Volder, S. H. Tawfick, R. H. Baughman, and A. J. Hart, "Carbon Nanotubes : Present and Future Commercial Applications."
- [3] M. J. Rivas Martínez, J. Román Ganzer, and M. L. Cosme Huertas, "Aplicaciones actuales y futuras de los nanotubos de carbono," Madrid.
- [4] J. Han and C. Gao, "Functionalization of carbon nanotubes and other nanocarbons by azide chemistry," *Nano-Micro Lett.*, vol. 2, no. 3, pp. 213–226, 2010.
- [5] V. J. Cruz_Delgado, C. a. Ávila-Orta, O. Pérez_Camacho, M. García-Zamora, V. E. Comparán_Padilla, and F. J. Medellín_Rodríguez, "Funcionalización de Nanotubos de Carbono para la Preparación de Nanocompuestos Poliméricos," *Ideas-CONCYTEG*, vol. 6, no. 72, pp. 675–692, 2011.
- [6] H. He and C. Gao, "General approach to individually dispersed, highly soluble, and conductive graphene nanosheets functionalized by nitrene chemistry," *Chem. Mater.*, vol. 22, no. 17, pp. 5054–5064, 2010.
- [7] S. Kim, L. Chen, J. K. Johnson, and E. Marand, "Polysulfone and functionalized carbon nanotube mixed matrix membranes for gas separation: Theory and experiment," *J. Memb. Sci.*, vol. 294, no. 1–2, pp. 147–158, 2007.
- [8] C. Gao, H. He, L. Zhou, X. Zheng, and Y. Zhang, "Scalable functional group engineering of carbon nanotubes by improved one-step nitrene chemistry," *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 2, pp. 360–370, 2009.
- [9] H. Kong, C. Gao, and D. Yan, "Controlled Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotubes by in Situ Atom Transfer Radical Polymerization," pp. 412–413, 2004.
- [10] R. P. Feynman, "There's (still) plenty of room at the bottom," *Applied Thermal Engineering*, vol. 61, no. 2, p. 8, 1959.
- [11] K. E. Drexler, "Molecular engineering: An approach to the development of general

- capabilities for molecular manipulation.,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 78, no. 9, pp. 5275–5278, 1981.
- [12] A. Besednjak, “Los Materiales Compuestos,” *Mater. compuestos*, pp. 15–22, 2005.
- [13] F. J. M.-R. V. J. Cruz-Delgado, M. E. Esparza-Juárez, B. L. España-Sánchez, M. T. Rodríguez-Hernández, C. A. Ávila-Orta*, “Nanocompuestos poliméricos semiconductores de PET/MWCNT: preparación y caracterización,” *Superf. y Vacío*, vol. 20, no. 2, pp. 6–11, 2007.
- [14] S. Hyun, Y. Park, and K. H. Yoon, “SCIENCE AND Rheological and mechanical properties of surface modified multi-walled carbon nanotube-filled PET composite,” vol. 67, pp. 3434–3441, 2007.
- [15] A. K. Kota, B. H. Cipriano, M. K. Duesterberg, A. L. Gershon, D. Powell, S. R. Raghavan, and H. A. Bruck, “Electrical and rheological percolation in polystyrene/MWCNT nanocomposites,” *Macromolecules*, vol. 40, no. 20, pp. 7400–7406, 2007.
- [16] S. Breton, Y; Désarmot, G; Salvetat, J P; Delpeux, S; Sinturel, S; Béguin, F; Bonnamy, “Mechanical properties of multiwall carbón nanotubes/epoxy composites: influence of network morphology,” *Elsevier*, vol. 42, pp. 1027–1030, 2004.
- [17] M. Gerardo and S. H. J., “Nanocompuestos poliméricos a partir de grafeno,” *Rev. plásticos Mod.*, no. 646, pp. 336–346, 2010.
- [18] C. A. Covarrubias Gordillo, L. Farías Cepeda, N. V Pérez Aguilar, and E. Hernández Hernández, “Nanocompuestos a Base De Polímeros Dispersos Y Nanofibras De Carbono,” *Rev. Iberoam. Polímero Vol. Iberoam. Polim*, vol. 14, no. 142, pp. 108–116, 2013.
- [19] D. S. Bangarusampath, H. Ruckd??schel, V. Altst??dt, J. K. W. Sandler, D. Garraay, and M. S. P. Shaffer, “Rheology and properties of melt-processed poly(ether ether ketone)/multi-wall carbon nanotube composites,” *Polymer (Guildf)*, vol. 50, no. 24, pp. 5803–5811, 2009.

- [20] T. Liu, I. Y. Phang, L. Shen, S. Y. Chow, and W.-D. Zhang, “Morphology and Mechanical Properties of Multiwalled Carbon Nanotubes Reinforced Nylon - 6 Composites,” vol. 37, no. 19, pp. 7214–7222, 2007.
- [21] J. F. Shackelford, A. Guemes, and N. M. Comas, *Introducción a la ciencia de materiales para ingenieros*. 2005.
- [22] R. Chang, *Química Chang*, vol. 10^a Edició, no. 2. The McGraw-Hill companies, 2010.
- [23] D. R. Askeland and P. P. Phulé, *Ciencia e ingeniería de los materiales*, Cuarta Edi. International Thomson Editores, 2003.
- [24] J. William D. Callister, *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Editorial Reverté, S.A.
- [25] Entecpolymers, “No Title.” [Online]. Available: <http://www.entecpolymers.com/es/productos/polisulfona/>.
- [26] Elaplas. Elastomeros y plásticos, “Propiedades físicas polisulfona (psu).” p. 1.
- [27] Sigma-Aldrich, “No Title.” [Online]. Available: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/polysulfone123452513551711?lang=es®ion=ES&attrlist=Brand|Molecular weight>.
- [28] S. Iijima, “Helical microtubules of graphitic carbon,” *Nature*, vol. 354, no. 6348, pp. 56–58, 1991.
- [29] N. Martín, “Sobre Fullerenos, Nanotubos de Carbono y Grafenos,” *Arbor*, vol. 187, no. Extra_1, pp. 115–131, 2011.
- [30] S. Iijima and T. Ichihashi, “Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter,” *Nature*, vol. 363, no. 6430, pp. 603–605, 1993.
- [31] E. T. Thostenson, Z. Ren, and T.-W. Chou, “Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 61, no. 13, pp. 1899–1912, 2001.


- [32] J. W. G. Wilder, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, and C. Dekker, "Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes," *Nature*, vol. 391, no. 6662, pp. 59–62, 1998.
- [33] A. Perez Corimayta, "Nanotubos de carbono," *Rev. Inf. Tecnol. y Soc.*, no. 5, pp. 10–14, 2010.
- [34] H. Kuzmany, A. Kukovecz, F. Simon, M. Holzweber, C. Kramberger, and T. Pichler, "Functionalization of carbon nanotubes," *Synth. Met.*, vol. 141, no. 1–2, pp. 113–122, 2004.
- [35] Y. P. Sun, K. F. Fu, Y. Lin, and W. J. Huang, "Functionalized carbon nanotubes: Properties and applications," *Acc. Chem. Res.*, vol. 35, no. 12, pp. 1096–1104, 2002.
- [36] I. Jeon and D. W. Chang, "Functionalization of Carbon Nanotubes," *Carbon Nanotub. - Polym. Nanocomposites*, pp. 91–110, 2011.
- [37] Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Papagelis, and C. Galiotis, "Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 35, no. 3, pp. 357–401, 2010.
- [38] "No." [Online]. Available: <http://www.organic-chemistry.org/namedreactions/click-chemistry.shtm>.
- [39] X.-P. Z. Xiao-Lin Xie, Yiu-Wing Mai, "Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review," *Elsevier*, vol. 49, pp. 89–112, 2005.
- [40] D. Qian, E. C. Dickey, R. Andrews, and T. Rantell, "Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, no. 20, p. 2868, 2000.
- [41] F. Du, R. C. Scogna, W. Zhou, S. Brand, J. E. Fischer, and K. I. Winey, "Nanotube Networks in Polymer Nanocomposites: Rheology and Electrical Conductivity," *Macromolecules*, vol. 37, no. 24, pp. 9048–9055, 2004.
- [42] BASF, "No Title." [Online]. Available:

- http://www.plasticsportal.net/wa/plasticsEU~en_GB/portal/show/content/products/engineering_plastics/ultrason_productline.
- [43] BASF, “Ultrason ® S 2010.” 2016.
- [44] D. P. S. Bordere, J.M. Corpart, NE. El Bounia, P. Gaillard, N. Passade-Boupat, P.M. Piccione, “Industrial Production and Applications of Carbon Nanotubes.”
- [45] A. Graphistrength, “Arkema’s carbon nanotubes.” [Online]. Available: <http://www.graphistrength.com/en/>.
- [46] D. Skoog, F. J. Holler, and Stanley R. Crocu, *Principios de análisis instrumental*, vol. 6. 2008.
- [47] M. S. Rao, A.M.; Richter, E.; Bandow, S.; Chase, B.; Eklund, P.C.; Williams, K.A.; Fang, S.; Subbaswamy, K.R.; Menon, M.; Thess, A.; Smalley, R.E.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, “Diameter-selective Raman scattering from vibrational modes in carbon nanotubes,” *Science (80-.)*, vol. 275, no. January, pp. 187–191, 1997.
- [48] C. Domingo and G. Santoro, “Espectroscopía Raman de nanotubos de carbono,” *Opt. Pura y Apl.*, vol. 40, no. 2, pp. 175–186, 2007.
- [49] J. D. Menczel and R. B. Prime, *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*, vol. 1. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey., 2009.
- [50] C. Gao, C. D. Vo, Y. Z. Jin, W. Li, and S. P. Armes, “Multihydroxy Polymer-Functionalized Carbon Nanotubes: Synthesis, Derivatization, and Metal Loading,” pp. 8634–8648, 2005.
- [51] C. Zhou, S. Kumar, C. D. Doyle, J. M. Tour, N. Science, R. U. V, M. Street, R. V December, V. Re, M. Recei, and V. February, “Functionalized Single Wall Carbon Nanotubes Treated with Pyrrole for Electrochemical Supercapacitor Membranes,” no. 30, pp. 1997–2002, 2005.
- [52] V. R. Koerner H, Price G, Pearce NA, Alexander M, “Remotely actuated polymer nanocomposites stress recovery of carbon nanotube filled thermoplastic

elastomers,” *Nat. Mater.*, vol. 3, pp. 115–200, 2004.

ANEXO I

Ficha técnica Ultrason® S 2010 NAT, BASF.

Product Information	Ultrason® S	 We create chemistry
	2010 NAT	
03/2016	PSU	

Product description

Unreinforced, medium viscosity standard injection moulding grade.
Abbreviated designation according to ISO 1043-1: PSU

Physical form and storage

Ultrason® pellets are supplied in bags and/or octabins. The bulk density ranges between 700 and 800 g/l. Provided the packaging remains undamaged, Ultrason® can be stored indefinitely. Ultrason® pellets absorb moisture very rapidly. Therefore, the pellets need to be dried at least 4h at 130 °C to 150 °C in a vacuum or dry air drier prior to processing.

Product safety

From our experience and information, proper treatment and reasonable use of the product will not have any health hazardous effects.
In view of the high temperatures involved in processing Ultrason®, great care must be exercised -even more than for other thermoplastics- in handling the machinery, molds, moldings and residual melts. If there are concerns or doubts on the thermal capacity and limits, the machinery manufacturer should be consulted.
Any product that has decomposed during injection molding must be removed from the barrel by injection into the atmosphere and simultaneous reduction of the barrel temperature. Noxious odors that could form during this procedure can be reduced by rapid cooling of the degraded material, e.g. in a water bath. If the degraded material is not pumped out of the barrel, gas pressure may build up, particularly if nozzle shutoff devices are used. The built-up pressure could then release violently around the nozzle or hopper areas, and explosions would therefore be expected in the course of pumping.
If the normal precautions are taken and the upper temperature limit, i.e. 390 °C, is not exceeded, no health hazardous vapors are formed while Ultrason® is being processed. In common with all other thermoplastics, Ultrason® decomposes on exposure to excessive heat, for instance if the melt temperature is too high and/or the residence time in the plasticizing unit is too long or if residues are burned off during cleaning of the machinery. The figures laid down for the maximum allowable dust concentrations (e.g. MAK value in Germany) must be met in further processing.
The work place must be well ventilated, preferably by means of an extraction system installed above the barrel unit. Irrespective of this, all precautions relating to accident prevention must strictly be taken. Under no circumstances may the plasticizing units be dismantled after a breakdown while they are still hot.

Note

The data contained in this publication are based on our current knowledge and experience. In view of the many factors that may affect processing and application of our product, these data do not relieve processors from carrying out their own investigations and tests; neither do these data imply any guarantee of certain properties, nor the suitability of the product for a specific purpose. Any descriptions, drawings, photographs, data, proportions, weights etc. given herein may change without prior information and do not constitute the agreed contractual quality of the product. It is the responsibility of the recipient of our products to ensure that any proprietary rights and existing laws and legislation are observed.
In order to check the availability of products please contact us or our sales agency.

Ultrason® S 2010 NAT



Product Information

Typical values for uncoloured product at 23 °C ¹⁾	Test method	Unit	Values ²⁾
Properties			
Polymer abbreviation	-	-	PSU
Density	ISO 1183	kg/m ³	1234
Viscosity number	ISO 307, 1157, 1628	cm ³ /g	63
Water absorption, equilibrium in water at 23°C	similar to ISO 62	%	0.8
Moisture absorption, equilibrium 23°C/50% r.h.	similar to ISO 62	%	0.30
Glass transition temperature, DSC (10°C/min)	ISO 11357-1/-2	°C	187
Processing			
Processing: Injection moulding (M), Extrusion (E), Film-Extrusion (F), Blow moulding (B)	-	-	M,E,B
Melt volume-flow rate MVR 360 °C/10 kg	ISO 1133	cm ³ /10min	90
Melt temperature, injection moulding/extrusion	-	°C	330 - 390
Mould temperature, injection moulding	-	°C	120 - 160
Molding shrinkage, parallel	ISO 2577, 294-4	%	0.68
Molding shrinkage, normal	ISO 2577, 294-4	%	0.72
Flammability			
UL94 rating at 1.6 mm thickness	IEC 60695-11-10	class	HB
UL94 rating at thickness d = 3.2 mm	IEC 60695-11-10	class	V-2
Mechanical properties			
Tensile modulus	ISO 527-1/-2	MPa	2550
Yield stress, 50 mm/min	ISO 527-1/-2	MPa	75
Yield strain, 50 mm/min	ISO 527-1/-2	%	6
Charpy unnotched impact strength (23°C)	ISO 179/1eU	kJ/m ²	N
Charpy unnotched impact strength (-30°C)	ISO 179/1eU	kJ/m ²	N
Charpy notched impact strength (23°C)	ISO 179/1eA	kJ/m ²	5.5
Charpy notched impact strength (-30°C)	ISO 179/1eA	kJ/m ²	6
Izod notched impact strength (23°C)	ISO 180/A	kJ/m ²	5.5
Izod notched impact strength (-30°C)	ISO 180/A	kJ/m ²	6
Ball indentation hardness at 358 N/30 s	ISO 2039-1	MPa	135
Thermal properties			
HDT A (1.80 MPa)	ISO 75-1/-2	°C	176
Max. service temperature, short cycle operation	-	°C	180
Temperature index at 50% loss of tensile strength after 20000 h	IEC 60216	°C	160
Coefficient of linear thermal expansion, longitudinal (23-80°C)	ISO 11359-1/-2	E-6/K	53
Coefficient of linear thermal expansion, longitudinal (140°C)	DIN 53752	E-6/K	60
Electrical properties			
Relative permittivity (100Hz)	IEC 60250	-	3.1
Relative permittivity (1 MHz)	IEC 60250	-	3.1
Dissipation factor (100 Hz)	IEC 60250	E-4	8
Dissipation factor (1 MHz)	IEC 60250	E-4	64
Volume resistivity	IEC 60093	Ohm*m	>1E13
Surface resistivity	IEC 60093	Ohm	>1E15
Comparative tracking index, CTI, test liquid A	IEC 60112	-	125
Comparative tracking index, CTI, test liquid B	IEC 60112	-	125
Electric strength K20/K20	IEC 60243-1	kV/mm	40
Optical properties			
Refractive index (d = 1mm)	ISO 489	-	1.630
Degree of light transmission (d = 2 mm)	DIN 5036-3	%	89

Footnotes

- 1) If product name or properties don't state otherwise.
2) The asterisk symbol "*" signifies inapplicable properties.

BASF SE

67056 Ludwigshafen, Germany

Ficha técnica Polisulfona Sigma-Aldrich®

SIGMA-ALDRICH®

sigma-aldrich.com

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: www.sigmaaldrich.com

Email USA: techserv@sial.com

Outside USA: eurtechserv@sial.com

Product Specification

Product Name:

Polysulfone – average $M_w \sim 35,000$ by LS, average $M_n \sim 16,000$ by MO, pellets (Transparent)

Product Number:

428302

CAS Number:

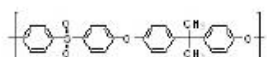
25135-51-7

MDL:

MFCD00134387

Formula:

(C₂₇H₂₂O₄S)_n



TEST

Specification

Appearance (Color)

Colorless to Yellow

Appearance (Form)

Pellets

Infrared spectrum

Conforms to Structure

Melt Index (g/10 min)

15.0 - 20.0

343 Degrees Celsius, 2.16Kg

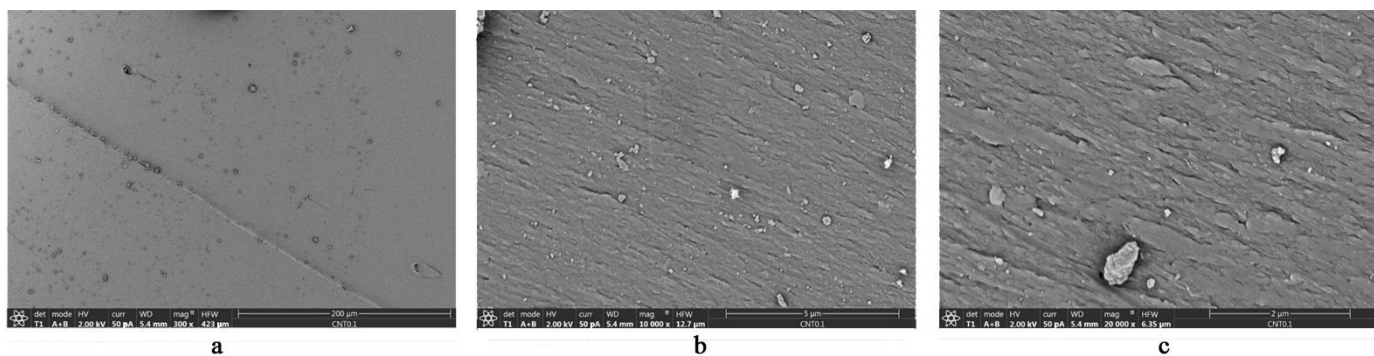
Specification: PRD.0.ZQ5.10000025518

Propiedades

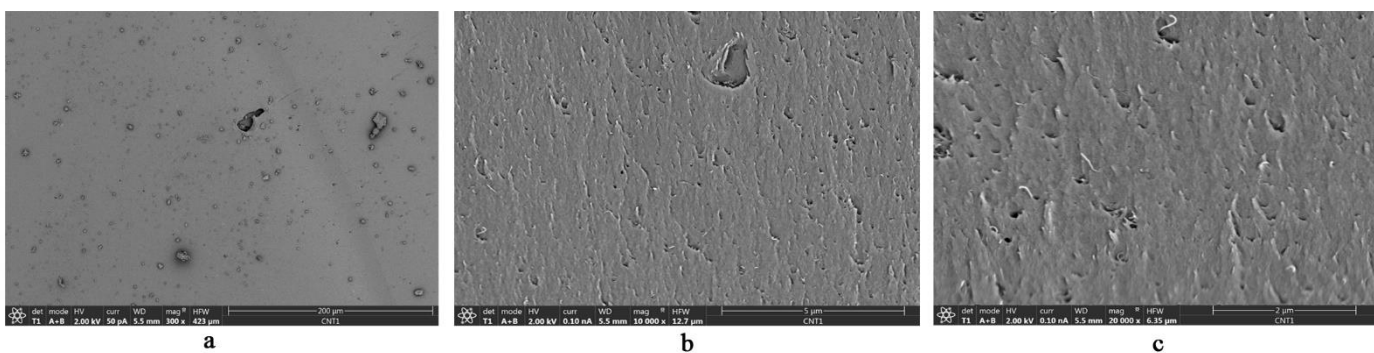
Related Categories	Engineering Polymers, Materials Science, Polymer Science, Polymers, Polysulfones Más...
form	pellets (Transparent)
autoignition temp.	1022 °F
melt index	6.5 g/10 min (343°C/0.3 Mpa)
mol wt	average $M_n \sim 16,000$ by MO
	average $M_w \sim 35,000$ by LS
reduced viscosity	0.37-0.39 dL/g, 0.2 % (w/v) in chloroform(25 °C)(lit.)
density	1.24 g/mL at 25 °C(lit.)

ANEXO II

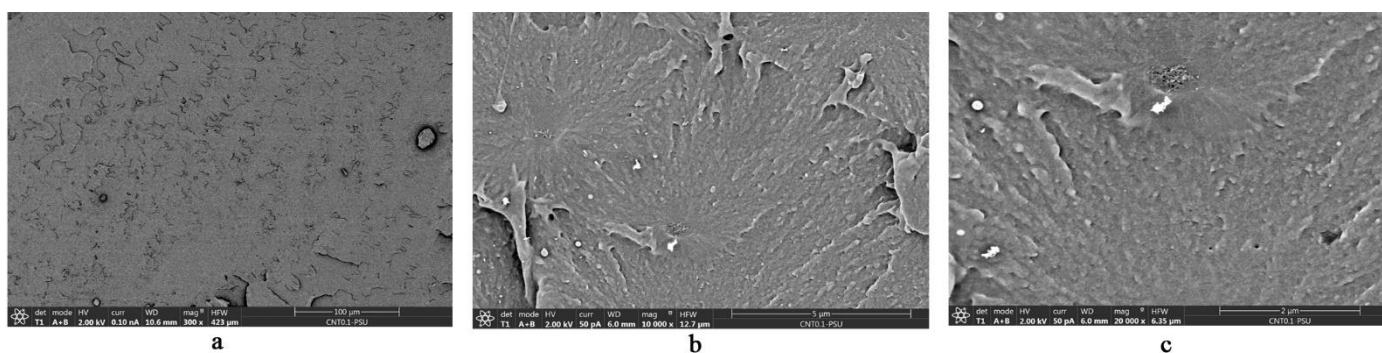
Imágenes FESEM



P-CNT (0.1), (a) 300x, (b) 10000x, (c) 20000x.



P-CNT (1), (a) 300x, (b) 10000x, (c) 20000x.



P-CNT-PSU (0.1), (a) 300x, (b) 10000x, (c) 20000x.